

EINFLUSS VON
OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN AUF DIE
THERMOELEKTRISCHEN
TRANSPORTEIGENSCHAFTEN EINZELNER
EINKRISTALLINER NANODRÄHTE

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

Spezialisierung: Experimentalphysik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M.SC. SANDRINO DANNY KOJDA

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Saskia F. Fischer
2. Prof. Dr. Henning Riechert
3. Prof. Dr. Heiner Linke

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 2016

Zusammenfassung

Diese Arbeit demonstriert die vollständige thermoelektrische Charakterisierung einzelner einkristalliner Bismutellurid- und Silbernanodrähte und deren anschließende lokale strukturelle und chemische Charakterisierung mittels analytischer Transmissions-elektronenmikroskopie. Die lokale strukturelle, chemische und morphologische Charakterisierung entlang der Nanodrähte trägt essentiell zum Verständnis des thermoelektrischen Transportes bei und bestätigt die Korrelation zwischen Oberflächen- und den thermoelektrischen Eigenschaften. Für durchmesservariierte Bismutelluridnanodrähte wird der Einfluss der Morphologie auf die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur quantifiziert. Im Vergleich zu einem glatten Referenznanodraht zeigt der durchmesservariierte Nanodraht gleicher Zusammensetzung und Kristallorientierung eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um 55 %. Diese Reduktion kann durch Phononenrückstreuung an der eingekerbten Oberfläche erklärt werden. Die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeckkoeffizient der Bismutelluridnanodrähte deuten auf einen topologischen Oberflächenzustand hin. Für Silbernanodrähte werden die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich von 1,4 K bis 300 K gemessen. Mit fallender Temperatur steigt die relative Reduktion der Wärmeleitfähigkeit im Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit stärker, sodass die Lorenzzahl die klassische Wiedemann-Franz-Relation nicht erfüllt und eine Funktion der Temperatur darstellt. Der Temperaturverlauf der Lorenzzahl der Silbernanodrähte entspricht der 1938 von Makinson aufgestellten Theorie für hochreine Metalle und ist im Tieftemperaturbereich um bis zu zwei Größenordnungen zum Sommerfeldwert reduziert.

Abstract

This work demonstrates the full thermoelectric characterisation of individual single crystalline bismuth telluride and silver nanowires and their subsequent local structural and chemical characterisation via analytical transmission electron microscopy along the whole nanowires. Therefore, the correlation between the structure, in particular the surface morphology, and the thermoelectric transport properties is unambiguously shown. For diameter varied bismuth telluride nanowires the influence of the morphology on the thermal conductivity is quantified at room temperature. The diameter varied nanowire shows a reduction of 55 % with respect to the smooth nanowire of the same chemical composition and structural orientation. This reduction can be explained by phonon backscattering at the indents. The electrical conductivity and the Seebeck coefficient indicate the presence of a topological surface state. For silver nanowires the electrical and thermal conductivity are determined in the temperature range between 1.4 K and 300 K. With decreasing temperature the relative reduction of the thermal conductivity is higher than the reduction of the electrical conductivity resulting in a temperature-dependent Lorenz number, so that the classical Wiedemann-Franz relation is not fulfilled. The temperature characteristic of the silver nanowires' Lorenz number is in agreement with the theory Makinson established for highly pure metals in 1938 and is reduced by two orders of magnitude with respect to the Sommerfeld value in the low temperature regime.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Symbolverzeichnis	XI
1 Thermoelektrische Nanostrukturen	1
2 Thermoelektrische Grundlagen	7
2.1 Seebeck-, Peltier- und Thomseffekt	7
2.2 Thermoelektrische Gütezahl	9
2.3 Wärmeleitfähigkeit in makroskopischen Systemen	11
2.4 Allgemeine Wärmeleitungsgleichung	13
2.5 Boltzmann-Gleichung	15
2.6 Temperaturabhängigkeit der Lorentz-Zahl	18
3 Beschreibung der verwendeten Materialsysteme	23
3.1 Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften von Bismutellurid	23
3.2 Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften von Silber	27
4 Synthese von Nanodrähten	31
4.1 Elektrochemische Abscheidung in poröse Template	31
4.2 Syntheseparameter templatgewachsener Bismutelluridnanodrähte .	33
4.3 Selbstorganisiertes Wachstum von Metallkristallen und Nanodrähten	33
4.4 Syntheseparameter der Silbernanodrähte	34
5 Messmethoden	37
5.1 Analytische Transmissionselektronenmikroskopie	37
5.2 Flusskryostat	40
5.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode	41
5.4 Rauscharme Messungen mittels Lock-In-Verstärker	44
5.5 Beschreibung der verwendeten Messgeräte	45
6 Thermoelektrische Nanodraht-Charakterisierungsplattform (TNCP)	47
6.1 Aufbau der TNCP	47
6.2 Herstellung der TNCP	49
6.3 Vorbereitung der TNCP zur thermoelektrischen Messung	52
6.4 Positionierung von Nanodrähten	54
6.5 Kontaktierung von Nanodrähten mittels elektronenstrahlinduzierter Deposition	58
7 Charakterisierung und Kalibrierung der TNCP	61
7.1 Temperaturabhängige Charakterisierung der Leitungswiderstände .	61

7.2	Bestimmung der Temperaturgradienten und thermischen Eigenschaften der TNCP	62
7.3	Thermomechanische Eigenschaften der TNCP	64
8	Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung auf der TNCP	67
8.1	Bestimmung des Seebeckkoeffizienten	67
8.2	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	69
8.3	Strukturelle und chemische Zusammensetzung	72
9	Charakterisierung einzelner Bismutelluridnanodrähte	73
9.1	Probenpräparation	73
9.2	Versuchsdurchführung	76
9.3	Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung . . .	77
10	Modell und Simulationen zur Interpretation der Temperaturerhöhung stromdurchflossener, durchmesservariierter Nanodrähte	91
10.1	Modell zur Bestimmung der Temperaturerhöhung stromdurchflossener, durchmesservariierter Nanodrähte	91
10.2	Temperaturprofile von Nanodrähten gleichen effektiven Durchmessers	94
10.3	Fehlerabschätzungen unter Verwendung des effektiven Durchmessers	96
10.4	Unterschied zwischen dem eindimensionalen und dem dreidimensionalen Modell	98
11	Diskussion der morphologischen, strukturellen, chemischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Bismutelluridnanodrähten	101
11.1	Morphologie, strukturelle und chemische Zusammensetzung	101
11.2	Vergleich der thermoelektrischen Messgrößen	102
11.3	Mögliche Ursachen der verringerten Wärmeleitfähigkeit	105
11.4	Phononenrückstreuung als Ursache der reduzierten Wärmeleitfähigkeit	108
11.5	Thermoelektrische Gütezahl von Bismutelluridnanodrähten	110
12	Charakterisierung einzelner Silbernandrähte	111
12.1	Probenpräparation	111
12.2	Versuchsdurchführung	112
12.3	Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung . . .	112
13	Diskussion der morphologischen, strukturellen, chemischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Silbernandrähten	131
13.1	Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften	131
13.2	Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl	132
13.3	Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen mittleren freien Weglänge	135
13.4	Thermoelektrische Gütezahl von Silbernandrähten	137

14 Diskussion thermoelektrischer Eigenschaften von Bismuttellurid- und Silbernanostrühten	139
15 Zusammenfassung	143
16 Ausblick	149
Literatur	153
Anhang	163
Wissenschaftliche Beiträge	173
Danksagung	177

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung eines Thermoelements	7
2	Abhängigkeiten der thermoelektrischen Messgrößen	9
3	Schematische Abbildung zur Herleitung der Wärmeleitungsgleichung	14
4	Relaxation von Elektronen	17
5	Temperaturabhängigkeit der Lorentzzahl für monovalente Metalle . .	21
6	Kristallstruktur von Bismuttellurid	23
7	Kristallstruktur der homologen Reihe von $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$	25
8	Thermoelektrische Eigenschaften des Bismuttelluridvolumenmaterials	26
9	Kristallstruktur von Silber	27
10	Wärmeleitfähigkeit von Silber	28
11	Seebeckkoeffizienten von Silber und Platin	29
12	Aufbau zur elektrochemischen Abscheidung	32
13	Verzwilligung metallischer Nanokristalle	34
14	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	39
15	Schematische Darstellung eines Flusskryostats	41
16	Aufsicht auf die TNCP	47
17	Schematischer Querschnitt der TNCP-Biegebalken	48
18	Übersicht der TNCP-Biegebalken	49
19	Herstellung der TNCP; Entfernung des <i>Handle-Layers</i>	50
20	Herstellung der TNCP; Fertigung der elektrischen Komponenten . .	51
21	Herstellung der TNCP; Freilegung der Biegebalken	52
22	Bondplan der TNCP	54
23	Simulation der Feldverteilung bei der Dielektrophorese	56
24	Aufbau der Nanodrahtpositionierung	57
25	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Heizers H_1	61
26	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des Thermometers T_1 . .	62
27	Temperaturabhängigkeit des Wärmewiderstandes des TNCP-Biege- balkens	63
28	Bestimmung des Temperaturunterschieds δT	64
29	Thermomechanische Eigenschaften der TNCP	65
30	Schema zur Messung des Seebeckkoeffizienten	67
31	Elektrischer Aufbau zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten	68
32	Veranschaulichung der Vierpunktconfiguration und Quasi-Vierpunkt- configuration	70
33	Elektrischer Aufbau der Gleichstrommessungen	70
34	Elektrischer Aufbau der Wechselstrommessungen	71
35	Einzelner $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodraht auf der TNCP	73
36	REM-Aufnahmen eines freistehenden $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrahtes unter verschiedenen Betrachtungswinkeln	74
37	Nanodraht vor und nach der EBID-Kontaktierung	75
38	STEM-Aufnahme eines $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrahtes auf der TNCP . . .	78

39	STEM-Aufnahmen thermoelektrisch charakterisierter $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte und deren Durchmesser- verteilung	79
40	HRTEM-Aufnahme der rauen Seite eines $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrahtes .	80
41	HRTEM-Aufnahme der glatten Seite eines $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrahtes	81
42	EDX-Spektren zweier $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte	82
43	EDX-Spektrum eines $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrahtes und dessen Hülle . .	83
44	Seebeckspannungen als Funktion der Temperatur und der Heizleistung	84
45	Vergleich der gemessenen Seebeckkoeffizienten von Bismuttellurid- nanodrähten	85
46	Strom-Spannungskennlinien von $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten und die Temperaturabhängigkeit der Widerstände	86
47	Vergleich der gemessenen und theoretischen Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der $U_{3\omega}$ -Spannung	88
48	Gemessene $U_{3\omega}$ -Spannungen und zugehörige Temperaturerhöhungen	89
49	Modell zur Wärmebilanz eines durchmesservariierten Nanodrahtes .	92
50	Schematische Darstellung des Modellnanodrahtes	94
51	Berechnete Temperaturerhöhungen eingekerbter Nanodrähte	95
52	Relativer Fehler bei der Verwendung von d_{eff} (1D und 3D)	97
53	Relativer Unterschied zwischen der 1D- und 3D-Simulation	98
54	Vergleich der thermoelektrischen Messgrößen mit dem Volumenmaterial	103
55	Elektrische Leitfähigkeiten der Bismuttelluridnanodrähte als Funktion des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses	104
56	3D-Modell eines durchmesservariierten Nanodrahtes	106
57	Vergleich des Temperaturprofils des homogenen und eingekerbten Nanodrahtes im 1D- und 3D-Modell	107
58	Berechnete Temperaturerhöhung eines Nanodrahtes mit radialer Va- riation der Wärmeleitfähigkeit	109
59	Kontaktierter Silbernanodraht auf der TNCP	111
60	STEM-Aufnahmen von Silbernanodrähten	113
61	TEM-Aufnahme der amorphen Kohlenstoffhülle um einen Silbernano- draht und zugehöriges EDX-Spektrum	114
62	STEM-Aufnahme von Silbersulfidkristalliten auf der Silbernanodraht- oberfläche und zugehöriges EDX-Linienspektrum	115
63	Übersicht eines Silbernanodrahtes auf der TNCP	116
64	Seebeckspannung eines Silbernanodrahtes als Funktion des Tempera- turunterschieds	117
65	Temperaturabhängigkeit des Seebeckkoeffizienten eines Silbernano- drahtes	118
66	Temperaturabhängigkeit der Widerstände von Silbernanodrähten . .	119
67	Mit dem Bloch-Grüneisen-Modell angepasster Widerstandsverlauf eines Silbernanodrahtes	121
68	Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit von Silbernanodrähten	123
69	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines Silber- nanodrahtes	124

70	Gemessene $U_{3\omega}$ -Spannung als Funktion von $U_{1\omega}^3$	126
71	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines Silbernano- drahtes	127
72	Vergleich des gemessenen thermischen Widerstandes mit dem ther- mischen Kontaktwiderstand	129
73	Temperaturabhängige Lorentzzahl eines Silbernano- drahtes	133
74	Elektrische und thermische mittlere freie Weglänge der Elektronen in Silbernano- drahten	136
75	Schaltplan des verwendeten Differenzverstärkers	163
76	Relativer Fehler bei der Verwendung von d_{eff} (1D und 3D)	171
77	Relativer Unterschied zwischen der 1D- und 3D-Simulation	172

Akronyme

Ag_2S	Silbersulfid
AgNO_3	Silbernitrat
Ag	Silber
Bi_2Te_3	Bismuttellurid
Bi	Bismut
CoSb_3	Kobaltantimonit
Cr_2O_3	Chrom(III)-Oxid
Cu	Kupfer
C	Kohlenstoff
H_3PO_4	Phosphorsäure
HF	Flusssäure
HNO_3	Salpetersäure
He	Helium
KOH	Kaliumhydroxid
N_2	Stickstoff
O	Sauerstoff
PbTe	Bleitellurid
Pb	Blei
Pt	Platin
Si_3N_4	Siliziumnitrid
SiGe	Siliziumgermanium
SiO_2	Siliziumdioxid
Si	Silizium
Te	Tellur
Ti	Titan
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DEP	Dielektrophorese
EBID	elektronenstrahlinduzierte Deposition
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EG	Ethylenglykol
GIS	Gasinjektionssystem
HAADF-Detektor	ringförmiger Großwinkel-Dunkelfelddetektor
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

IMTEK	Institut für Mikrosystemtechnik
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	Feinbereichsbeugung
SOI	<i>Silicon on Insulator</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMAH	Tetramethylammonium Hydroxid
TNCP	Thermoelektrische Nanodraht-Charakterisierungs- plattform

Symbolverzeichnis

Variable	SI-Einheit	Beschreibung
A	m^2	Querschnittsfläche
α	K^{-1}	Temperaturkoeffizient des Widerstandes
b_S	m	Spaltbreite zwischen den TNCP-Biegebalken
b_{TT}	m	Abstand zwischen den Elektroden T_l und T_r
C	JK^{-1}	Wärmekapazität
c	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	molare Wärmekapazität
d	m	Durchmesser eines Nanodrahtes
d_c	m	korrigierter effektiver Durchmesser
d_{eff}	m	effektiver Durchmesser
d_g	m	Durchmesser des Modellnanodrahtes
d_k	m	Durchmesser der Modelleinkerbung
E	J	Energie
E_F	J	Fermienergie
\vec{E}	V m^{-1}	elektrisches Feld
e	C	Elektronenladung
f	1	Besetzungswahrscheinlichkeit
f^0	1	Fermiverteilung
f_r	1	Durchmesserverhältnis
ν	Hz	Frequenz
ν_{exp}	Hz	im Experiment verwendete Frequenz
G	W K^{-1}	thermischer Leitwert
h	J s	Plancksches Wirkungsquantum
I	A	Strom
κ	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	thermische Diffusivität
k_B	J K^{-1}	Boltzmannkonstante
L	$\text{V}^2 \text{K}^{-2}$	Lorenzzahl
L_0	$\text{V}^2 \text{K}^{-2}$	Sommerfeldwert der Lorenzzahl
l	m	Position entlang eines Nanodrahtes
l_0	m	Länge eines Nanodrahtes zwischen den Elektroden E_l und E_r
l_k	m	Länge der Modelleinkerbung
l_{min}	m	minimale Nanodrahtlänge für Messungen auf der TNCP
l_p	m	Position der Modelleinkerbung
Λ	m	mittlere freie Weglänge
Λ_{el}	m	mittlere freie Weglänge des Ladungstransportes
Λ_{th}	m	mittlere freie Weglänge des Wärmetransportes
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ_{AgNW}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit der Silbernanodrähte
$\lambda_{\text{AgNW,exp}}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit
λ_c	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	korrigierte Wärmeleitfähigkeit
λ_e	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	elektrischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit

Variable	SI-Einheit	Beschreibung
λ_{ph}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	phononischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit
m_{e}	kg	Elektronenmasse
m^*	kg	effektive Masse
μ	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	Beweglichkeit
n	m^{-3}	Teilchendichte
n_{e}	m^{-3}	Ladungsträgerkonzentration
n_{ph}	m^{-3}	Phononendichte
P	W	Leistung
Π	V	Peltierkoeffizient
Q	J	Wärme
R_0	Ω	Restwiderstand
R_{AgNW}	Ω	Widerstand eines Silbernanodrahtes
$R_{\text{e-ph}}$	Ω	Skalierung der Elektron-Phonon-Kopplung
R_{NW}	Ω	Widerstand eines Nanodrahtes
R_{SS}	Ω	Widerstand durch Oberflächenstreuung
R_{th}	K W^{-1}	Wärmewiderstand
$R_{\text{th,EBID}}$	K W^{-1}	Wärmewiderstand der EBID-Kontakte
$R_{\text{th,exp}}$	K W^{-1}	experimentell bestimmter Wärmewiderstand
RRR	1	Restwiderstandsverhältnis
ρ	Ωm	spezifischer Widerstand
S	V K^{-1}	Seebeckkoeffizient
$S_{\text{Ag,Pt}}$	V K^{-1}	Seebeckkoeffizient von Silber gegenüber Platin
σ	S m^{-1}	elektrische Leitfähigkeit
σ_{AgNW}	S m^{-1}	elektrische Leitfähigkeit der Silbernanodrähte
T	K	Temperatur
T_{B}	K	Badtemperatur
$T_{\text{I-II}}$	K	Grenztemperatur
\tilde{T}	K	lokale Temperaturerhöhung eines Nanodrahtes
ΔT	K	mittlere Temperaturerhöhung eines Nanodrahtes
$\Delta \hat{T}$	K	Temperaturänderung an den Thermometern
δT	K	Temperaturunterschied zwischen den Biegebalken
τ	s	mittlere Stoßzeit
Θ_{D}	K	Debye-Temperatur
U	V	Spannung
$U_{1\omega}$	V	erste Harmonische der Spannung
$U_{3\omega}$	V	dritte Harmonische der Spannung
V_{S}	V	Thermospannung
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
v_{F}	m s^{-1}	Fermigeschwindigkeit
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
ZT	1	thermoelektrische Gütezahl

1 Thermoelektrische Nanostrukturen

Der kontinuierlich steigende Energiebedarf der Menschheit wurde im Jahr 2013 zu 77,9 % durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt [1]. Da fossile Brennstoffe nur begrenzt zur Verfügung stehen, sind alternative Methoden zur Stromerzeugung bzw. eine effizientere Nutzung der vorhandenen Ressourcen von großem Interesse. Ein Großteil der aus Brennstoffen erzeugten Energie geht in Form von Wärme, zum Beispiel in Kraftfahrzeugen oder Computern, verloren. Die Thermoelektrik bietet die Möglichkeit, diese Wärme direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Der zugrundeliegende Effekt wurde bereits 1821 von Thomas J. Seebeck in Metallen entdeckt und nach ihm benannt [2]. Der umgekehrte Effekt ist der Peltiereffekt, welcher den Wärmetransport aufgrund eines elektrischen Stroms beschreibt und zur Kühlung verwendet werden kann. Obwohl thermoelektrische Generatoren und Wärmepumpen sowohl emissions- und geräuschfrei arbeiten als auch wartungsarm sind, findet man sie aufgrund ihres geringen thermoelektrischen Wirkungsgrads von etwa 10 % bisher nur in Nischenanwendungen [3]. Für Raumtemperaturanwendungen nimmt Bismuttellurid eine besondere Rolle ein, da es hier die höchste thermoelektrische Effizienz gezeigt hat [4]. Damit die Thermoelektrik mit bestehenden Anwendungen konkurrieren kann, müssen neue thermoelektrische Materialien mit hoher Effizienz gefunden bzw. die Effizienz der bekannten Materialien gesteigert werden.

Einen Vergleich der Effizienzen verschiedener thermoelektrischer Materialien erlaubt die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$, welche sich aus der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit λ und dem Seebeckkoeffizienten S zusammensetzt. Ein gutes thermoelektrisches Material besitzt einen hohen ZT -Wert und dementsprechend einen hohen Seebeckkoeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Diese thermoelektrischen Größen sind miteinander verknüpft, sodass die Verbesserung eines Parameters meist mit einer Verschlechterung der beiden anderen Parameter einhergeht.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz stellen die Berechnungen von Hicks *et al.* [5] dar, welche enorme Steigerungen der thermoelektrischen Effizienz durch *Quantum-Size-Effekte* in niederdimensionalen Strukturen vorhersagten. Eine starke Größenreduzierung vorhandener Thermoelektrika bis hin zur Nanoskala und die Einschränkung der Dimensionalität sollten dementsprechend eine Effizienzsteigerung mit sich bringen. Ein weiterer Vorteil, der sich durch die Verwendung von Nanostrukturen ergibt, ist das erhöhte Grenzflächen- bzw. Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, welches zu einer erhöhten Phononenstreurate und somit zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit führt. Dementsprechend können die thermoelektrischen Größen durch die Nanostrukturierung voneinander entkoppelt und die thermoelektrische Effizienz erhöht werden. Der aktuell höchste ZT -Wert wurde in Zinkselenid mit $2,6 \pm 0,3$ bei einer Temperatur von 923 K gemessen [6], wobei Bismuttelluridverbindungen wie $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,94}\text{Se}_{0,06})_3$ und $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ für Raumtemperatur nach wie vor die höchsten ZT -Werte von etwa 1,25 zeigen [7].

Innerhalb der nanostrukturierten Thermoelektrika nehmen Nanodrähte eine besondere Rolle ein, da sie durch ihr hohes Aspektverhältnis quasi-eindimensional sind und ein besonders hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen. Weiterhin eignen sich einzelne Nanodrähte, welche in der Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung wohldefiniert sind, als Modellsystem zum Verständnis der thermoelektrischen Transporteigenschaften. Insbesondere sind einkristalline Nanodrähte als Modellsystem geeignet, da die Streuung von Elektronen und Phononen an Korngrenzen vernachlässigt werden kann. Daher sind Messungen an individuellen Nanodrähten, insbesondere auch an Nanodrähten mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften, besonders attraktiv. Zur Verifizierung einer gesteigerten thermoelektrischen Effizienz in Nanodrähten wurden in den letzten Jahren mehrere Messplattformen zur thermoelektrischen Charakterisierung der Nanodrähte entwickelt [8, 9]. Diese Messplattformen waren jedoch nur für die Bestimmung einer oder zweier der thermoelektrischen Messgrößen spezialisiert, sodass die angegebenen thermoelektrischen Gütezahlen zumeist aus Messungen verschiedener Nanodrähte zusammengetragen wurden [10, 11]. Weiterhin konnten die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Nanodrähte mit diesen Messplattformen nicht bestimmt werden, sodass der Einfluss der Nanostrukturierung und insbesondere der Einfluss der Oberfläche und ihrer Beschaffenheit auf die thermoelektrischen Eigenschaften nicht endgültig geklärt werden konnte.

- Diese Arbeit widmet sich der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung einzelner einkristalliner Nanodrähte, welche die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit λ und des Seebeckkoeffizienten S mit der morphologischen, strukturellen und chemischen Charakterisierung für ein und denselben Nanodraht vereint.

Die Kombination der thermoelektrischen mit der morphologischen, strukturellen und chemischen Charakterisierung wird mit einer speziellen am Institut für Mikrosystemtechnik (Universität Freiburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Woias) entwickelten Messplattform, der Thermoelektrischen Nanodraht-Charakterisierungsplattform, umgesetzt. Diese Messplattform ist gleichzeitig als Probenhalter für die analytische Transmissionselektronenmikroskopie konzipiert, sodass für einen einzelnen Nanodraht die Morphologie, die kristallographischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung lokal und entlang der gesamten Länge des Nanodrahtes bestimmt werden können. In dieser Arbeit werden die Rahmenbedingungen für die vollständige thermoelektrische Charakterisierung auf der Messplattform geprüft und eine Methode zur Kalibrierung dieser entwickelt. Weiterhin wird die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung an Bismutellurid- und Silbernandodrähten demonstriert

Im speziellen Fall von Bismutellurid wurde von Farhangfar [12] eine Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl um mindestens eine Größenordnung für Nanodrähte mit einem Durchmesser von 10 nm berechnet. Die Bestimmung der thermoelektrischen Gütezahl zur Verifikation der Berechnungen ist daher von großem Interesse.

Erste Messungen des Seebeckkoeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit von Bismuttelluridnanodrähten wurden von Li *et al.* [13] publiziert. Seinerzeit wurde für einen Nanodraht mit einem Durchmesser von 360 nm eine Wärmeleitfähigkeit von $1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für einen zweiten Nanodraht mit einem Durchmesser von 228 nm eine Wärmeleitfähigkeit von $2,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt, was nicht der oben beschriebenen erwarteten Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch die Verkleinerung der Strukturgröße entspricht. Da die thermoelektrischen Eigenschaften von Bismuttellurid stark von der chemischen Zusammensetzung und der Transportrichtung abhängen [14], wurde vorgeschlagen, das Design der Messplattform dahingehend zu ändern, dass die Nanodrähte zusätzlich bezüglich ihrer atomaren Struktur und chemischen Zusammensetzung mittels Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht werden können [15].

Die vollständige thermoelektrische Charakterisierung wurde von Zhou *et al.* [16] im Jahr 2005 an Bismuttelluridnanodrähten mit Durchmessern von 43,5 nm bis 100 nm durchgeführt, wobei diese nur für einen einzelnen Nanodraht gelang und einen ZT -Wert von 0,02 lieferte. Entgegen der Erwartungen ist dieser ZT -Wert im Vergleich zum Volumenmaterial deutlich reduziert. Als Grund hierfür wurde eine nicht optimale chemische Zusammensetzung vermutet. Da weder die atomare Struktur des Bismuttelluridnanodrahtes noch die chemische Zusammensetzung explizit am thermoelektrisch charakterisierten Nanodraht untersucht wurde, bleibt der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf den ZT -Wert offen.

Nichtsdestotrotz wurde auch von Zhou *et al.* [16] eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Volumenmaterial beobachtet, für welche eine verstärkte Phononen-Grenzflächen-Streuung als dominanter Streuprozess angenommen wurde. Allerdings konnte eine monotone Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmendem Nanodrahtdurchmesser, wie schon von Li *et al.* [13], nicht beobachtet werden. Als Ursache hierfür wurden verschiedene Oberflächenrauheiten der Nanodrähte vermutet [16]. Da die chemische Zusammensetzung nicht am thermoelektrisch charakterisierten Nanodraht ermittelt wurde, könnte die Variation der Wärmeleitfähigkeiten auch auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung oder Kristallographie zurückgeführt werden. Obwohl theoretische Berechnungen einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenmorphologie und der Wärmeleitfähigkeit von Bismuttelluridnanodrähten gezeigt haben [17], konnte dieser experimentell nicht abschließend bestätigt werden.

- Um den Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die thermoelektrische Effizienz und insbesondere die Wärmeleitfähigkeit von Bismuttelluridnanodrähten zu untersuchen, wird in dieser Arbeit die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung auf einzelne einkristalline Bismuttelluridnanodrähte angewendet.

Zur experimentellen Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Nanodrähten existierten bisher ausschließlich Methoden für glatte Nanodrähte, wobei der elektrische Transport und der Wärmetransport durch ein eindimensionales Modell approxi-

miert wurden [18, 19]. Da die Nanodrähte trotz ihres hohen Aspektverhältnisses dreidimensionale Objekte darstellen und auch die Oberflächenmorphologie in drei Dimensionen beschrieben wird, stellt sich die Frage, ob die eindimensionale Approximation geeignet ist und wie die Wärmeleitfähigkeit für einen durchmesservariierten Nanodraht bekannter Morphologie bestimmt werden kann.

- Daher stellt die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Nanodrähten allgemeiner Morphologie einen Aspekt dieser Arbeit dar.

Neben den thermoelektrischen Nanodrähten besteht in den letzten Jahren auch ein besonderes Interesse an den elektrischen und thermischen Eigenschaften metallischer Nanodrähte, was der fortwährenden Miniaturisierung zur Effizienzsteigerung in elektronischen Bauteilen geschuldet ist. Die fortlaufende Verkleinerung der elektrischen Bauteile wurde 1965 durch das Mooresche Gesetz beschrieben, welches eine Verdopplung der Transistoren in einem Chip in Abständen von je zwei Jahren vorhergesagt und bis heute seine Gültigkeit behalten hat. Mittlerweile beträgt die Strukturbreite aktueller Prozessoren 14 nm [20], was mit enormen Energiedichten und lokalen Erwärmungen verbunden ist. Sowohl die Kühlung als auch die Verteilung der Wärme in dieser Größenordnung stellen eine besondere Herausforderung dar. Der Wärmetransport ist daher für elektronische Anwendungen von Bedeutung und erfordert Materialien mit besonders hoher Wärmeleitfähigkeit.

Hier eignet sich die Verwendung von Silbernanodrähten, da Silber das Metall mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit und auch der höchsten elektrischen Leitfähigkeit ist. Die elektrische Leitfähigkeit von Silbernanodrähten mit einem Durchmesser von etwa 100 nm wurde bereits sowohl im Ensemble von Bid *et al.* [21] als auch am einzelnen Nanodraht von Huang *et al.* [22] untersucht, wobei klassische *Size*-Effekte die elektrische Leitfähigkeit durch Streuung der Elektronen an den Oberflächen reduzieren. Dahingegen wurde bisher weder die Wärmeleitfähigkeit von Silbernanodrähten direkt bestimmt noch wurde der Einfluss der Oberflächenstreuung auf die Wärmeleitfähigkeit in Silbernanodrähten untersucht. Daher stellt sich die Frage, ob sich die Wärmeleitfähigkeit, welche in metallischen Silbernanodrähten durch die Elektronen dominiert wird, in gleichem Maße wie die elektrische Leitfähigkeit reduziert bzw. ob die Wiedemann-Franz-Relation für metallische Nanodrähte ihre Gültigkeit behält. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung „Wiedemann-Franz-Relation“ der Bezeichnung „Wiedemann-Franz-Gesetz“ vorgezogen, da es sich hierbei lediglich um eine empirisch ermittelte Beziehung, welche das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit beschreibt, nicht aber um eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit handelt. Aktuelle Forschungsergebnisse an Platin-, Nickel- und Aluminiumnanodrähten haben bereits Abweichungen von der Wiedemann-Franz-Relation bei Raumtemperatur gezeigt, welche auf unterschiedliche Streulängen des elektrischen und des Wärmetransportes hindeuten [18, 23–25].

-
- Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Streulängen des elektrischen und Wärmetransportes sowie zur Überprüfung der Wiedemann-Franz-Relation wird die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung in dieser Arbeit an einzelnen Silbernandrähten angewendet.

Im Rahmen des Projekts „Thermoelektrische Charakterisierung von einkristallinen Nanostäben“ des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 1386 „Nanostrukturierte Thermoelektrika: Theorie, Modellsysteme und kontrollierte Synthese“ wird in dieser Arbeit zur Untersuchung des Oberflächeneinflusses auf die thermoelektrischen Eigenschaften die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung einzelner Bismutellurid- und Silbernandrähte durchgeführt. Im Verlauf dieser Arbeit wurde hierzu eine neuartige Messplattform entwickelt [26] und von der Universität Freiburg und dem Institut für Mikrosystemtechnik (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Woias) zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Nandrähte stammen aus Kooperationen mit den Universitäten Hamburg (Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Nielsch) und Freiburg (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Woias). Ein Großteil dieser Arbeit besteht in der Entwicklung von Methoden, welche die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung an diesen Nandrähten auf der Messplattform ermöglichen.

Nachdem die thermoelektrischen Grundlagen in Kapitel 2 und die verwendeten Materialsysteme Bismutellurid und Silber in Kapitel 3 beschrieben werden, wird die Synthese der Nandrähte in Kapitel 4 behandelt. Die allgemeinen Messmethoden und insbesondere die analytische Transmissionselektronenmikroskopie werden in Kapitel 5 vorgestellt. In Kapitel 6 werden der Aufbau und die Herstellung der neuartigen mit dem Transmissionselektronenmikroskop kompatiblen Messplattform gezeigt. Weiterhin wird die Positionierung und Kontaktierung einzelner Nandrähte beschrieben, was eine Schlüsselrolle zum Gelingen dieser Arbeit darstellt. Kapitel 7 widmet sich der Kalibrierung und Charakterisierung der verwendeten Messplattform. Die benötigten Schaltungen und Abläufe sind in Kapitel 8 beschrieben.

Die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung an einzelnen einkristallinen Bismutelluridnandrähten wird in Kapitel 9 demonstriert. Zur quantitativen Auswertung der Messergebnisse wird in Kapitel 10 ein Modell für allgemeine Nandrahtgeometrien formuliert, mit welchem Simulationen mittels der Finiten-Elemente-Methode an stromdurchflossenen, durchmesservariierten Modellnandrähten durchgeführt werden. Die Ergebnisse für Bismutelluridnandrähte werden in Kapitel 11 diskutiert.

Das Kapitel 12 befasst sich mit der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung einzelner einkristalliner Silbernandrähte. Die Ergebnisse, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl und die mittleren freien Weglängen des elektrischen und thermischen Transportes, werden in Kapitel 13 in Zusammenhang mit den Streumechanismen ausführlich diskutiert. Der Vergleich der thermoelektrischen Größen von Bismutellurid- und Silbernandrähten erfolgt in Kapitel 14. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 15 zusammengefasst.

2 Thermoelektrische Grundlagen

2.1 Seebeck-, Peltier- und Thomsonseneffekt

Der Seebeckeffekt beschreibt die Umwandlung von Wärmeenergie in elektrische Energie und wurde 1821 von Thomas J. Seebeck entdeckt [2]. Der Effekt beruht auf der Thermodiffusion von elektrischen Ladungsträgern. Diese wird durch eine temperaturabhängige kinetische Energie der Ladungsträger verursacht, sodass es zu einem Diffusionsstrom der Ladungsträger von heißen zu kalten Orten im Festkörper kommt. Verbindet man zwei unterschiedlich leitfähige Materialien mit unterschiedlichen Seebeckkoeffizienten S_A und S_B in einer Schleife und legt die Verbindungsstellen auf verschiedene Temperaturen, so ergibt sich ein stationärer elektrischer Strom. Das vom Strom erzeugte Magnetfeld konnte von Thomas J. Seebeck anhand der Auslenkung einer Kompassnadel detektiert werden. Trennt man die Schleife wie in Abb. 1 auf, diffundieren die Elektronen so lange zu den offenen Enden, bis das elektrische Feld den Diffusionsstrom kompensiert. Die zugehörige Spannung zwischen den offenen Enden ist die Thermospannung V_S . Für eine Leiterschleife mit den Materialien A und B und den Kontaktstellen H und K mit den Temperaturen T_H und T_K ergibt sich für hinreichend kleine Temperaturunterschiede

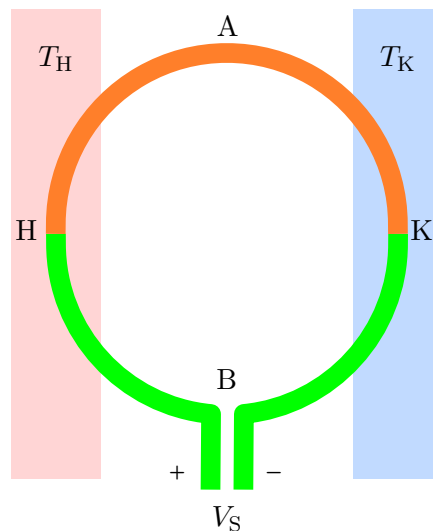


Abbildung 1: Gezeigt ist ein Thermoelement aus den unterschiedlichen Materialien A und B. Die Kontaktstellen H und K besitzen die Temperaturen T_H und T_K , wobei $T_H > T_K$. Die Thermospannung V_S kann an der Unterbrechung der Schleife gemessen werden und wird in Bezug auf die kalte Seite angegeben; nach [27].

die Thermospannung V_S zu

$$V_S = -S_{A,B}(T_H - T_K) = -(S_A - S_B)(T_H - T_K). \quad (1)$$

Der Betrag von V_S steigt linear mit dem Temperaturunterschied, wobei der relative Seebeckkoeffizient $S_{A,B}$ den Anstieg angibt. Dieser setzt sich aus den absoluten Seebeckkoeffizienten beider Materialien zusammen. Sofern die Seebeckkoeffizienten beider Materialien bekannt sind, kann der Temperaturunterschied zwischen der heißen und kalten Seite mithilfe einer Spannungsmessung ermittelt werden.

Betrieibt man die in Abb. 1 gezeigte Leiterschleife, indem ein Strom I injiziert wird, so findet abhängig von der Stromrichtung ein Wärmetransport zwischen den Kontakten H und K statt. Dementsprechend wird einer der Kontakte gekühlt, wohingegen sich der andere erwärmt. Dieser Effekt wird als Peltiereffekt bezeichnet und wurde 1834 von Jean Peltier entdeckt [28]. Die transportierte Wärme ist proportional zu I , wobei $\Pi_{A,B}$ die materialspezifische Proportionalitätskonstante, den Peltierkoeffizienten, darstellt.

Ein weiterer thermoelektrischer Effekt wurde 1856 von William Thomson entdeckt. Der nach ihm benannte Thomsons Effekt beschreibt die Erzeugung von Wärme in einem stromdurchflossenen Leiter, in welchem zudem ein Temperaturgradient vorliegt [27]. Diese Wärme ergibt sich nach $\dot{Q} = \beta_{A,B} I \delta T$, wobei $\beta_{A,B}$ den Thomsonkoeffizienten, I den Strom und δT die Temperaturdifferenz darstellt.

Über die Thomsonrelationen, welche durch

$$S_{A,B} = \frac{\Pi_{A,B}}{T} \quad \text{und} \quad (2)$$

$$\frac{\partial S_{A,B}}{\partial T} = \frac{\beta_{A,B}}{T} \quad (3)$$

gegeben sind, sind die thermoelektrischen Koeffizienten $S_{A,B}$, $\Pi_{A,B}$ und $\beta_{A,B}$ miteinander verknüpft, wobei T die Umgebungstemperatur darstellt [27]. Mithilfe der Thomsonrelationen kann der absolute Seebeckkoeffizient als Funktion der Temperatur T mit

$$S_A = \int_0^T \frac{\beta_A}{T} dT \quad (4)$$

bestimmt werden [27].

2.2 Thermoelektrische Gütezahl

Der maximale Wirkungsgrad eines Thermopaars ist durch

$$\eta = \frac{T_H - T_K}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_K}{T_H}} \quad (5)$$

gegeben, wobei T_H die Temperatur an der warmen und T_K die Temperatur an der kalten Seite des Thermopaars darstellt [27]. Die Größe ZT beschreibt in Gleichung (5) die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl ZT , welche zum Vergleich thermoelektrischer Materialien verwendet wird und durch

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (6)$$

definiert ist, wobei $T = \frac{T_H + T_K}{2}$ gilt [27]. Die thermoelektrische Gütezahl ZT setzt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Wärmeleitfähigkeit λ , dem Seebeckkoeffizienten S und der Temperatur T zusammen. Zur Erhöhung von ZT muss σ oder S erhöht und/oder λ verringert werden. Da diese Größen miteinander gekoppelt sind, ist die Optimierung von ZT schwierig. Die Abb. 2(a) verdeutlicht die Abhängigkeit der Größen von der Ladungsträgerkonzentration n_e , welche im Folgenden anhand der allgemeinen Zusammenhänge erläutert wird.

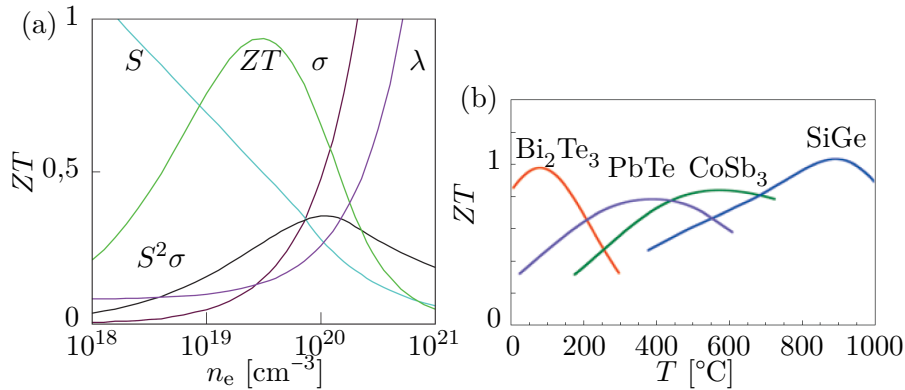


Abbildung 2: (a) Der prinzipielle Verlauf der thermoelektrischen Größen in Bi_2Te_3 ist als Funktion der Ladungsträgerkonzentration n_e gezeigt; aus [4]. Die Wärmeleitfähigkeit λ skaliert zwischen $0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die elektrische Leitfähigkeit σ zwischen 0 S cm^{-1} und 5000 S cm^{-1} und der Seebeckkoeffizient S zwischen $0 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ und $500 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$. Optimale ZT -Werte werden für hochdotierte Halbleiter mit einer Ladungsträgerkonzentration zwischen $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erwartet. (b) Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit von ZT für herkömmliche thermoelektrische Materialien. Für Raumtemperatur besitzt Bi_2Te_3 die höchste thermoelektrische Gütezahl; aus [4].

Der allgemeine Ausdruck für den Seebeckkoeffizienten ist durch die Mott-Gleichung

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (7)$$

gegeben, wobei k_B die Boltzmannkonstante, e die Ladung der Elektronen, E die Energie und E_F die Fermienergie ist [27]. Für Metalle und entartete Halbleiter ergibt sich für eine parabolische Bandstruktur und für die Näherung der energieunabhängigen Streuung der Seebeckkoeffizient zu

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n_e} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

mit h dem Planckschen Wirkungsquantum und m^* der effektiven Masse [4, 29]. Hierbei ist die effektive Masse durch $m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2}$, also durch die reziproke Krümmung der Energie-Impuls-Relation $E(k)$ und somit durch die Bandstruktur gegeben. In Abb. 2(a) erkennt man, dass der Seebeckkoeffizient S mit steigender Ladungsträgerkonzentration n_e abnimmt. Die elektrische Leitfähigkeit σ ist durch

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n_e e \mu = \frac{n_e e^2 \tau(E_F)}{m^*} \quad (9)$$

gegeben und nimmt mit steigender Ladungsträgerkonzentration n_e zu [30]. Hierbei ist ρ der spezifische Widerstand, μ die Beweglichkeit der Elektronen und τ die Streuzeit der Elektronen, welche im Allgemeinen von E_F abhängt. Dementsprechend zeigt das Produkt $S^2 \sigma$ ein Maximum als Funktion von n_e . Das Optimum für $S^2 \sigma$ befindet sich typischerweise bei einer Ladungsträgerkonzentration zwischen $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [4].

Weiterhin wird für einen hohen ZT -Wert eine niedrige Wärmeleitfähigkeit benötigt. Die Wärmeleitfähigkeit in Festkörpern setzt sich aus dem elektrischen Anteil λ_e und dem phononischen Anteil λ_{ph} additiv zusammen. Für Metalle und entartete Halbleiter ist die elektrische Leitfähigkeit direkt mit dem elektrischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit über die Wiedemann-Franz-Relation $\lambda_e = L \sigma T$ und somit auch über n_e gekoppelt, wobei L die Lorenzzahl ist. Für die thermoelektrische Gütezahl ZT ergibt sich nach Snyder *et al.* [4]

$$ZT = \frac{S^2 / L}{1 + \frac{\lambda_{ph}}{\lambda_e}}. \quad (10)$$

Man sieht, dass für hohe ZT -Werte das Verhältnis $\frac{S^2}{L}$ groß und das Verhältnis $\frac{\lambda_{ph}}{\lambda_e}$ klein sein muss. Für Metalle dominiert die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen die phononische Wärmeleitfähigkeit ($\frac{\lambda_{ph}}{\lambda_e} \ll 1$), sodass sich ZT ausschließlich aus dem Seebeckkoeffizienten und der Lorenzzahl ergibt.

Die Abb. 2(b) zeigt die Temperaturabhängigkeit von ZT für verschiedene konventionelle Thermoelektrika. Für Raumtemperatur besitzt Bismuttellurid (Bi_2Te_3) die höchsten ZT -Werte. Für thermoelektrische Anwendungen bei höheren Temperaturen eignen sich andere Verbindungen wie Bleitellurid (PbTe) bei etwa 400 °C, Kobaltantimonit (CoSb_3) bei etwa 600 °C und Siliziumgermanium (SiGe) bei etwa 900 °C.

2.3 Wärmeleitfähigkeit in makroskopischen Systemen

Wärme kann in Festkörpern durch Ladungsträger, Gitterschwingungen, elektromagnetische Wellen, Spinwellen und weitere Anregungen transportiert werden. Die gesamte Wärmeleitfähigkeit λ des Festkörpers ergibt sich aus der Summe der einzelnen Leitfähigkeiten. Die Wärmeleitfähigkeit sowie deren Temperaturabhängigkeit variieren für Festkörper sehr stark, da sich diese aus den Kristalleigenschaften, den Ladungsträgerkonzentrationen und deren Wechselwirkungen zusammensetzen. Zudem gehen Effekte von Grenzflächen und Störstellen mit in die Wärmeleitfähigkeit ein. In Metallen wird der Wärmetransport von Elektronen und in Isolatoren durch Gitterschwingungen dominiert.

Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die Fouriergleichung

$$\vec{Q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (11)$$

definiert, wobei \vec{Q} der Wärmefluss parallel zum Temperaturgradienten $\vec{\nabla} T$ ist [30]. Nimmt man an, dass der Wärmefluss durch einen Teilchenstrom stattfindet, so kann eine Teilchendichte n definiert und jedem Teilchen die molare Wärmekapazität c zugeordnet werden. Innerhalb eines Temperaturgradienten ändert sich die Energie der Teilchen, welche mit ihrer Geschwindigkeit \vec{v} verknüpft ist. Es gilt

$$\frac{\partial E}{\partial t} = c\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T. \quad (12)$$

Der mittlere Wärmefluss \vec{Q} aller Teilchen ergibt sich durch Integration von Gleichung (12) zu

$$\vec{Q} = -\frac{1}{3} n c \tau v^2 \vec{\nabla} T, \quad (13)$$

wobei τ die Relaxationszeit darstellt [30]. Sie beschreibt die mittlere Zeit zwischen zwei Teilchenstößen. Mit der Teilchengeschwindigkeit v ergibt sich die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen zu $\Lambda = v\tau$. Mit den Gleichungen (11) und (13) erhält man

$$\lambda = \frac{1}{3} n c \tau v^2 = \frac{1}{3} C v \Lambda, \quad (14)$$

wobei $C = nc$ die gesamte Wärmekapazität angibt [30]. Diese Betrachtung kann separat für verschiedene Teilchen α wie Elektronen, Löcher oder Phononen durch-

geführt werden, sodass die gesamte Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers durch die Summe der einzelnen Wärmeleitfähigkeiten

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha} v_{\alpha} \Lambda_{\alpha} \quad (15)$$

beschrieben werden kann [30]. Die Gleichung (15) eignet sich zur allgemeinen Beschreibung der Wärmeleitung in einem Festkörper und erlaubt es, die Temperaturabhängigkeiten abzuschätzen. Für die meisten Festkörper genügt es, den Wärmetransport durch die Summe der Wärmeleitfähigkeiten der Elektronen λ_e und der Phononen λ_{ph} zu beschreiben, sodass $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$ gilt. Es ist anzumerken, dass in dieser Betrachtung die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigt wird.

Für Metalle wird die Wärmeleitung durch den Anteil der Elektronen λ_e dominiert. Für das freie Elektronengas sind die spezifische Wärme C_e und die Fermigeschwindigkeit v_F durch die Elektronendichte n_e und die Temperatur T durch

$$C_e \approx \frac{\pi^2 k_B^2 n_e}{2E_F} T \quad \text{und} \quad (16)$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e} = \frac{\hbar}{m_e} (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

gegeben, wobei die Fermienergie E_F durch

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}} \quad (18)$$

gegeben ist [31]. Hieraus ergibt sich in erster Näherung ein Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge und der Wärmeleitfähigkeit, sodass

$$\lambda_e = \left(\frac{n_e^2 \pi^4}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{k_B^2}{\hbar} T \Lambda_{el} \quad (19)$$

gilt. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen Λ_{el} von der Elektron-Phonon-Streuung abhängt, kann die Temperaturabhängigkeit von λ_e in Bezug auf die Debye-Temperatur Θ_D diskutiert werden. Für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch die Elektron-Phonon-Streuung bestimmt. Die Streurrate τ^{-1} der Elektron-Phonon-Streuung ist proportional zur mittleren Phonondichte $\langle n_{ph} \rangle$, welche proportional zur Temperatur T ist. Dementsprechend gilt für die mittlere freie Weglänge der Elektronen $\Lambda_{el} \propto \tau^{-1} \propto \langle n_{ph} \rangle^{-1} \propto T^{-1}$, sodass λ für hohe Temperaturen konstant ist [32]. Für sehr kleine Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch Streuung an Defekten und Unreinheiten bestimmt, was zu einer temperaturunabhängigen mittleren freien Weglänge der Elektronen führt. Dementsprechend ist die Wärmeleitfähigkeit

für sehr kleine Temperaturen proportional zu T [32]. Für mittlere Temperaturen ($T \approx \Theta_D$) muss die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge bzw. der Relaxationszeit betrachtet werden (siehe Kapitel 2.6).

Für die Wärmekapazität der Phononen ergibt sich im Rahmen des Debye-Modells

$$C_{\text{ph}} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (20)$$

wobei N die Anzahl der Atome im Festkörper und Θ_D die Debye-Temperatur ist [31]. Die phononische Wärmekapazität C_{ph} ist für kleine Temperaturen proportional zu T^3 und erreicht für große Temperaturen den klassischen Wert des Dulong-Petit-Gesetzes mit $3Nk_B$ [32]. Die Geschwindigkeit der Phononen ist durch deren Gruppengeschwindigkeit $v_{\text{ph}} = \frac{d\omega}{dk}$ bestimmt und somit durch die Dispersionsrelation der Phononen gegeben. Wie bei der elektrischen Wärmeleitfähigkeit λ_e hängt die mittlere freie Weglänge der Phononen Λ_{ph} von den Streuprozessen und deren Temperaturabhängigkeit ab. Phononen können an Korngrenzen, Oberflächen, Defekten und anderen Phononen streuen. Für tiefe Temperaturen dominiert die Streuung an den Grenzflächen, sodass die mittlere freie Weglänge konstant ist. Somit bestimmt C_{ph} die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, sodass $\lambda_{\text{ph}} \propto T^3$ gilt. Bei hohen Temperaturen bestimmen Phononen-Umklappprozesse die Wärmeleitfähigkeit. Die mittlere freie Weglänge der Phononen verhält sich hier umgekehrt proportional zur Temperatur ($\Lambda_{\text{ph}} \propto T^{-1}$), sodass λ_{ph} konstant ist.

2.4 Allgemeine Wärmeleitungsgleichung

Zur Herleitung der Wärmeleitungsgleichung wird ein Kontrollvolumen $dV = dx dy dz$ betrachtet, für das die Energieerhaltung gilt. Das Kontrollvolumen ist in Abb. 3 gezeigt. Die zeitliche Energieänderung $\Delta \dot{Q}$ innerhalb des Kontrollvolumens ist durch den eingehenden Energiefluss \dot{Q}_{ein} , den ausgehenden Energiefluss \dot{Q}_{aus} und die im Volumen umgesetzte Energie \dot{Q}_u bestimmt, wobei

$$\Delta \dot{Q} = \dot{Q}_{\text{ein}} - \dot{Q}_{\text{aus}} + \dot{Q}_u \quad (21)$$

die Energieerhaltung beschreibt [33, 34]. Die Energie \dot{Q}_u kann beispielsweise durch elektrische oder chemische Energieumwandlung in das Kontrollvolumen eingebracht werden. Die Energiedichte ist durch

$$\dot{Q}_u = \dot{q}_u / dV \quad (22)$$

gegeben. Im Folgenden werden die Energieflüsse in x -Richtung betrachtet. In erster Näherung kann die Differenz $\dot{Q}_{\text{ein}} - \dot{Q}_{\text{aus}}$ durch die Taylornäherung mit

$$\dot{Q}_{\text{ein}} - \dot{Q}_{\text{aus}} = \dot{q}_x(x) - \dot{q}_x(x + dx) = \dot{q}_x(x) - \left(\dot{q}_x(x) + \frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} dx \right) = -\frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} dx \quad (23)$$

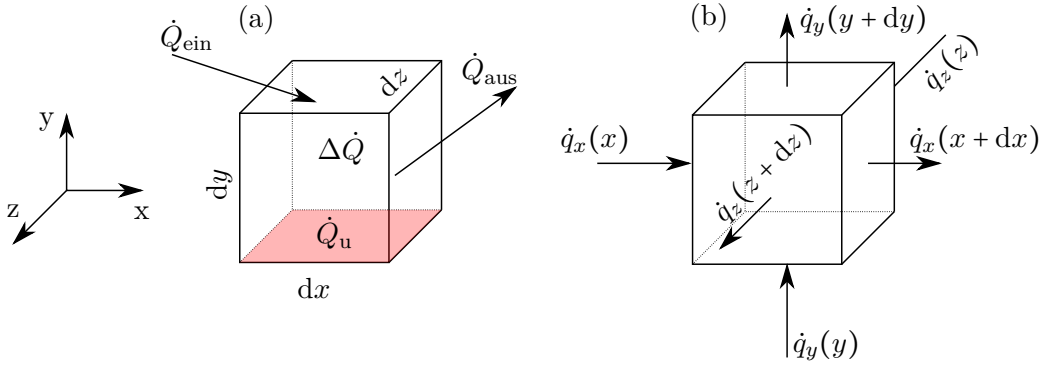


Abbildung 3: (a) Das Kontrollvolumen dV und die ein- und ausgehenden Energieflüsse \dot{Q}_{ein} und \dot{Q}_{aus} sind dargestellt. Im Volumen wird die Energie \dot{Q}_u umgesetzt und die Änderung der Energie ist $\Delta\dot{Q}$. (b) Zur Herleitung der Wärmeleitungsgleichung werden die Flüsse durch die Seitenflächen betrachtet; nach [33].

bestimmt werden [33]. Der Wärmetransport zwischen gegenüberliegenden Grenzflächen ist proportional zum Temperaturgradienten, der Wärmeleitfähigkeit λ und der Querschnittsfläche A und wird durch die Fouriergleichung

$$\dot{q} = -\lambda A \frac{dT}{dx} = -\lambda(dy dz) \frac{dT}{dx} \quad (24)$$

beschrieben [35]. Gleichung (24) in Gleichung (23) eingesetzt ergibt

$$-\frac{\partial \dot{q}_x}{\partial x} dx = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) dx dy dz = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) dV. \quad (25)$$

Die zeitliche Änderung der Energie $\Delta\dot{Q}$ im Kontrollvolumen hängt von der Masse m , der spezifischen Wärme c und der Temperaturänderung $T(t) - T(t + dt)$ innerhalb des Zeitintervalls dt ab. Dementsprechend folgt mit der inneren Energie $U(t) = c(T(t) - T(t + dt))$ die Gleichung

$$\Delta\dot{Q} = m \frac{dU}{dt} = \rho_m dV c \frac{dT}{dt}, \quad (26)$$

wobei ρ_m die Dichte des Kontrollvolumens ist [35]. Setzt man die Gleichungen (22), (25) und (26) in Gleichung (21) ein und dividiert durch dV , so erhält man die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung [33]

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \dot{q}_u. \quad (27)$$

Für die Betrachtung der drei Raumrichtungen erhält man analog die dreidimensionale Wärmeleitungsgleichung [33]

$$\rho c \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{dT}{dy} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + \dot{q}_u. \quad (28)$$

Für den Fall, dass keine inneren Wärmequellen vorliegen ($\dot{q}_u = 0$) und die Wärmeleitfähigkeit λ ortsunabhängig ist, kann die zeitabhängige eindimensionale Wärmeleitungsgleichung in der Form

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{d^2 T}{dx^2} = \kappa \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (29)$$

dargestellt werden, wobei $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c}$ die thermische Diffusivität darstellt [33].

Für innere Wärmequellen ($\dot{q}_u \neq 0$) und eine ortsunabhängige Wärmeleitfähigkeit λ ergibt sich für den Wärmetransport im stationären Fall und für eine Raumrichtung

$$\dot{q}_u = -\lambda \frac{d^2 T}{dx^2}. \quad (30)$$

2.5 Boltzmann-Gleichung

Die elektrische Leitfähigkeit und die elektrische Wärmeleitfähigkeit werden durch einen Elektronenfluss hervorgerufen, der von elektrischen Feldern und Temperaturgradienten abhängt. Gehemmt wird die Bewegung der Elektronen durch Streuung zum Beispiel an Störstellen oder Phononen. Die Boltzmann-Gleichung gibt die Relation zwischen den treibenden Kräften des Transportes und den Streuprozessen an. Sie beschreibt die Änderung der Elektronenverteilung unter der Einwirkung von äußeren Kräften unter Berücksichtigung von Elektronenstößen. Im Gleichgewichtszustand und ohne äußere Einwirkungen wird die Elektronenverteilung durch die ortsunabhängige Fermi-Verteilung

$$f^0(\vec{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (31)$$

beschrieben [30]. Außerhalb des Gleichgewichts, zum Beispiel unter Vorhandensein elektrischer Felder oder thermischer Gradienten, kann die gesuchte Elektronenverteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ vom Ort \vec{r} , dem Wellenvektor \vec{k} und der Zeit t abhängen. Ohne Stöße und innerhalb eines elektrischen Feldes \vec{E} resultiert die Verteilung $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ aus der Verteilung zur Zeit $t - dt$, wobei zu dieser Zeit die Position des Elektrons $\vec{r} - \vec{v}(\vec{k})dt$ und der Wellenvektor $\vec{k} + e\vec{E}/\hbar dt$ war. Die Änderung von $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ durch

Stöße wird summarisch durch den Term $(\partial f / \partial t)_{\text{St}}$ berücksichtigt, sodass sich

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r} - \vec{v}(\vec{k})dt, \vec{k} + e\vec{E}/\hbar dt, t - dt) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}} \quad (32)$$

ergibt [30]. Die Entwicklung nach linearen Gliedern ergibt

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}}. \quad (33)$$

Die Terme auf der linken Seite der Gleichung werden als Driftterme und der Term auf der rechten Seite der Gleichung als Stoßterm bezeichnet, wobei dieser die Abhängigkeit der Streumechanismen enthält. Eine Möglichkeit zur Lösung der Boltzmann-Gleichung beruht auf dem Relaxationszeitansatz, welcher annimmt, dass eine Verteilung f den Gleichgewichtszustand f^0 um so schneller annimmt, je stärker f von f^0 entfernt ist, sodass

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}} = \frac{f(\vec{k}) - f^0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \quad (34)$$

gilt [30]. Hierbei ist $\tau(\vec{k})$ die charakteristische Zeit, welche die Relaxation des Systems beschreibt. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch die Linearisierung der Boltzmann-Gleichung, wobei die Gradienten der Verteilungsfunktion durch die Gradienten im Gleichgewichtszustand $\vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0(\vec{r}, \vec{k})$ und $\vec{\nabla}_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} f^0(\vec{r}, \vec{k})$ ersetzt werden. Dies ist gerechtfertigt, sofern die Gradienten klein sind und sich $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ in der Nähe von f^0 befindet. Diese Vereinfachung und der Relaxationszeitansatz ergeben nach Tritt [30] die gesuchte Elektronenverteilung

$$f(\vec{k}) = f^0(\vec{k}) + \left(\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left(e \left(\vec{E} - \frac{1}{e} \vec{\nabla}_{\vec{r}} E_F \right) + \frac{E(\vec{k}) - E_F}{T} (-\vec{\nabla}_{\vec{r}} T) \right). \quad (35)$$

Für $\vec{\nabla}_{\vec{r}} E_F = 0$, $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T = 0$ und $\vec{E} \neq 0$ erhält man die Elektronenverteilung

$$f(\vec{k}) = f^0 \left(\vec{k} - \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \right) \quad (36)$$

als Funktion von \vec{k} [30]. Dies bedeutet, dass ein elektrisches Feld die Elektronenverteilung des Gleichgewichtszustandes um $\frac{e\tau}{\hbar} \vec{E}$ verschiebt. Die Abb. 4(a) zeigt die Elektronenverteilung im Nichtgleichgewicht (gestrichelte Linie) in Bezug auf die Gleichgewichtsverteilung (durchgezogene Linie). Im mit „−“ (blau) gekennzeichneten Bereich herrscht Elektronenüberschuss gegenüber der Gleichverteilung, während sich im mit „+“ (rot) gekennzeichneten Bereich weniger Elektronen als in der Gleichverteilung befinden. Weiterhin ist ein Schnitt durch die Fermikugel gezeigt, wobei die Elektronenverteilung für besetzte Zustände durch gefüllte Kreise und für unbesetzte Zustände durch leere Kreise dargestellt ist.

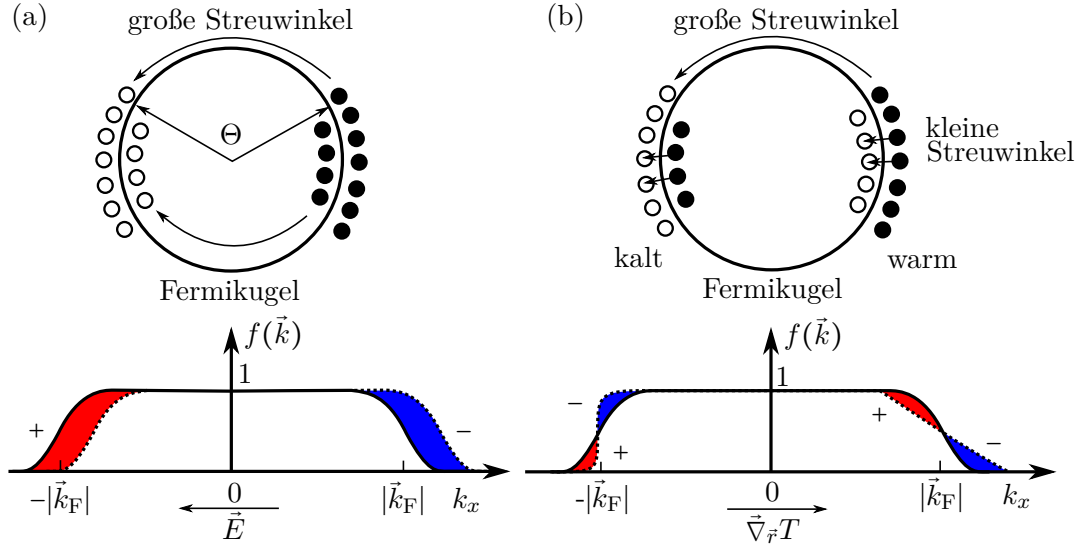


Abbildung 4: Die Graphen zeigen die Elektronenverteilungen für ein System im Gleichgewicht (durchgezogene Linie) im Vergleich zu einem System im Nichtgleichgewicht (gestrichelte Linie), welches für (a) durch ein elektrisches Feld \vec{E} und für (b) durch einen Temperaturgradienten $\vec{\nabla}_{\vec{r}}T$ hervorgerufen wird. Bereiche mit einem Elektronenüberschuss sind blau und mit einem „-“ und Bereiche mit einem Elektronenmangel rot und mit einem „+“ gekennzeichnet. Für beide ist schematisch ein Schnitt durch die Fermikugel dargestellt, wobei besetzte Zustände durch gefüllte und unbesetzte Zustände durch leere Kreise gekennzeichnet sind. Die im elektrischen Feld ausgelenkte Verteilung kann nur über horizontale Streuprozesse (große Streuwinkel) relaxieren, wohingegen die Verteilung im Temperaturgradienten auch durch vertikale Prozesse (kleine Streuwinkel) relaxieren kann. Bei tiefen Temperaturen dominieren vertikale Streuprozesse, sodass sich die Relaxationszeiten des Ladungs- und Wärmetransports unterscheiden; nach [30, 31].

Man erkennt, dass nur Elektronen in der Nähe der Fermikante zum elektrischen Transport beitragen. Wenn das elektrische Feld ausgeschaltet wird, relaxiert die Nichtgleichgewichtsverteilung ins Gleichgewicht. Hierfür müssen Elektronen durch Streuprozesse von der einen Seite der Fermioberfläche auf die andere gelangen. Dies kann entweder durch eine einzelne Streuung mit dem Streuwinkel Θ oder durch mehrere Streuungen mit kleineren Streuwinkeln als Θ geschehen. Die mittlere Zeit τ beschreibt, wie schnell das System den Gleichgewichtszustand erreicht, wobei τ_0 das Erreichen des Gleichgewichtszustands für eine einzelne Streuung beschreibt. Für mehrere Streuungen ist die Streuzeit $\tau > \tau_0$ und wird durch

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{1}{\tau_0} (1 - \langle \cos \Theta \rangle) \quad (37)$$

beschrieben, wobei $\langle \cos \Theta \rangle$ die Mittelung über die Streuwinkel darstellt [30]. Der Term $(1 - \langle \cos \Theta \rangle)$ ist temperaturabhängig und zeigt für die Elektron-Phonon-Streuung eine quadratische Abhängigkeit als Funktion der Temperatur. Bei hohen Temperaturen genügen dementsprechend wenige Streueignisse mit großen Winkeländerungen zur Relaxation des Systems. Bei tiefen Temperaturen werden die Elektronen in kleinen Winkeln gestreut, sodass viele Streueignisse zur Relaxation benötigt werden.

Sofern das System ausschließlich einem thermischen Gradienten ausgesetzt ist, ergibt sich aus Gleichung (35) nach Tritt [30] die Elektronenverteilung

$$f(\vec{k}) = f^0 \left(T + \tau \vec{v}(\vec{k}) \cdot (-\vec{\nabla}_{\vec{r}} T) \right). \quad (38)$$

Die Verteilung der Gleichung (38) ist in Abb. 4(b) gezeigt. Durch die thermische Drift der Elektronen im Temperaturgradienten wird die Verteilung auf der einen Seite der Fermikugel ausgeschmiert und auf der anderen Seite schärfer. Auf beiden Seiten der Fermikugel findet man um $|\vec{k}_F|$ sowohl einen Elektronenüberschuss als auch einen Mangel an Elektronen im Vergleich zu $f^0(\vec{k})$. Dieses System besitzt zwei Möglichkeiten zur Relaxation. Zum einen können Elektronen wie bei der elektrisch ausgelenkten Verteilung von einer Seite der Fermikugel zur anderen gelangen, was als horizontaler Streuprozess bezeichnet wird. Weiterhin kann das System relaxieren, indem die Elektronen etwas Energie aufnehmen bzw. abgeben und das Ferminiveau passieren. Hierfür sind nur geringfügige Änderungen des Wellenvektors \vec{k} nötig. Diese Streuung wird als vertikaler Prozess bezeichnet und ist sehr effektiv für die Relaxation von thermisch ausgelenkten Elektronenverteilungen.

Für hohe Temperaturen sind die horizontalen und vertikalen Streuprozesse von ähnlicher Effektivität, da die Elektronen im elektrischen Feld zumeist durch einen bzw. zwei Streuprozesse relaxieren. Insbesondere bei tiefen Temperaturen werden mehrere Streuungen für die horizontalen Prozesse benötigt, wodurch sich die Relaxationszeiten der horizontalen Prozesse deutlich von den Relaxationszeiten der vertikalen Prozesse unterscheiden. Dementsprechend kommt es bei tiefen Temperaturen zu unterschiedlichen Relaxationszeiten für den Ladungs- und Wärmetransport. Dies führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Lorentzzahl, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird.

2.6 Temperaturabhängigkeit der Lorentzzahl

Ein wesentliches Resultat der Boltzmanngleichung (35) ist die Wiedemann-Franz-Relation, welche man unter der Voraussetzung von elastischen Streuprozessen erhält [30]. Die Wiedemann-Franz-Relation besagt, dass das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit für Metalle konstant ist und sich proportional zur Temperatur verhält, wobei L_0 die Proportionalitätskonstante ist. Dementspre-

chend gilt

$$L_0 = \frac{\lambda_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = 2,44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}. \quad (39)$$

Die Wiedemann-Franz-Relation ist für hohe und sehr tiefe Temperaturen gültig, jedoch versagt sie bei inelastischen Streuprozessen aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten des Ladungs- und Wärmetransportes (siehe Kapitel 2.5).

Zur allgemeinen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Lorentzzahl wird die temperaturabhängige mittlere freie Weglänge bzw. die Relaxationszeit für Elektronenstreuprozesse benötigt. Über einen großen Temperaturbereich findet Elektron-Phonon-Streuung statt, welche die elektrischen und thermischen Transporteigenschaften bestimmt. Die elektrischen und thermischen Widerstände, die sich aus der Elektron-Phonon-Streuung ergeben, werden als ideal bezeichnet. Der ideale spezifische elektrische Widerstand ρ_i und der ideale spezifische Wärmewiderstand W_i können näherungsweise durch [30, 36]

$$\rho_i = \frac{1}{\sigma_i} = \rho_{\text{e-ph}} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (40)$$

und

$$W_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{\rho_{\text{e-ph}}}{L_0 T} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \left(1 + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{k_F}{q_D} \right)^2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{2\pi^2} \frac{J_7(\Theta_D/T)}{J_5(\Theta_D/T)} \right) \quad (41)$$

mit den Gleichungen

$$J_n \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)} dx \quad (42)$$

und

$$\rho_{\text{e-ph}} = \frac{3\pi \hbar q_D^6 (EP)^2}{4e^2 (m^*)^2 n_c k_B \Theta_D k_F^2 v_F^2} \quad (43)$$

angegeben werden. Hierbei ist Θ_D die Debye-Temperatur, k_F der Fermi-Wellenvektor, q_D die Debye-Wellenzahl, m^* die effektive Masse, n_c die Anzahl der Einheitszellen pro Einheitsvolumen, EP eine Konstante, die die Stärke der Elektron-Phonon-Streuung beschreibt, und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ mit h dem Planckschen Wirkungsquantum. Für $T \gg \Theta_D$ ist $\rho_i \propto T$ und $W_i \propto T^{-1}$. Für $T \ll \Theta_D$ gilt $\rho_i \propto T^5$ und $W_i \propto T^2$.

Zusätzlich zur Elektron-Phonon-Streuung trägt die Streuung an Störstellen zum elektrischen und thermischen Widerstand bei. Unter der Annahme, dass sich die gesamte Relaxationszeit τ_{ges} entsprechend der Matthiessen'schen Regel ($\tau_{ges}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$) aus den einzelnen Relaxationszeiten der einzelnen Streuprozesse ergibt, gilt für die spezifischen Widerstände nach Tritt [30]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0 + \rho_i \quad (44)$$

und

$$W_e = \frac{1}{\lambda_e} = W_0 + W_i. \quad (45)$$

Hierbei ist ρ_0 der temperaturunabhängige spezifische elektrische Restwiderstand und W_0 der temperaturunabhängige spezifische Restwärmewiderstand. Beide kommen durch Streuung an Störstellen und Unreinheiten zustande. Die Gleichung (40) in Gleichung (44) eingesetzt stellt das Bloch-Grüneisen-Gesetz dar. Mit diesem kann der temperaturabhängige Widerstand $R_{BG}(T)$ eines Festkörpers beschrieben werden. Für eine Probe der Länge l_0 und der Querschnittsfläche A ergibt sich

$$R_{BG}(T) = \rho \frac{l_0}{A} = \underbrace{\rho_0 \frac{l_0}{A}}_{R_0} + \underbrace{\rho_{e-ph} \frac{l_0}{A}}_{R_{e-ph}} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (46)$$

Unter der Annahme, dass die Elektronen elastisch an den Defekten streuen, kann für W_0 die Wiedemann-Franz-Relation angewendet werden, sodass

$$W_0 = \frac{\rho_0}{L_0 T} \propto T^{-1} \quad (47)$$

gilt. Für kleine Temperaturen ist $\lambda_e \approx W_0^{-1} \propto T$, wie es zuvor auch aus Gleichung (19) gefolgert wurde. Wenn W_0 bei kleinen T etwa W_i entspricht, durchläuft λ_e ein Maximum und konvergiert anschließend gegen eine konstante Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Wenn W_0 groß gegenüber W_i ist, tritt dieses Maximum nicht auf und λ_e läuft monoton gegen den Hochtemperaturwert. Der charakteristische, temperaturabhängige Verlauf von λ_e für tiefe Temperaturen hängt dementsprechend stark von ρ_0 ab und ist am Beispiel von Silber in Abb. 10 in Kapitel 3.2 gezeigt.

Durch Einsetzen der Gleichungen (40) und (41) in die Gleichungen (44) und (45) erhält man nach Makinson [37] entsprechend der Wiedemann-Franz-Relation

$$\frac{L(T)}{L_0} = \frac{\frac{R_0}{R_{e-ph}} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)}{\frac{R_0}{R_{e-ph}} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \left[1 + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{k_F}{q_D} \right)^2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{2\pi^2} \frac{J_7 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)}{J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)} \right]} \quad (48)$$

für die normierte Lorenzzahl [37]. Für monovalente Metalle ist $\left(\frac{k_F}{q_D} \right)^2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ [30]. Das Verhältnis R_0/R_{e-ph} ist ein Maß für die Konzentration von Unreinheiten und Defekten. Für den defektfreien Kristall gilt $R_0/R_{e-ph} = 0$. Der Verlauf von Gleichung (48) ist für verschiedene R_0/R_{e-ph} in Abb. 5 gezeigt.

Für hohe ($T \gg \Theta_D$) und sehr kleine Temperaturen ($T \ll \Theta_D$) konvergiert $L(T)$ gegen L_0 , sofern $\rho_0 \neq 0$. Für $\rho_0 = 0$, also für den defektfreien Kristall, konvergiert $L(T)$ quadratisch gegen 0. Eine Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Theorie, insbesondere eine Reduktion von L um mehr als 50 %, wurde bisher

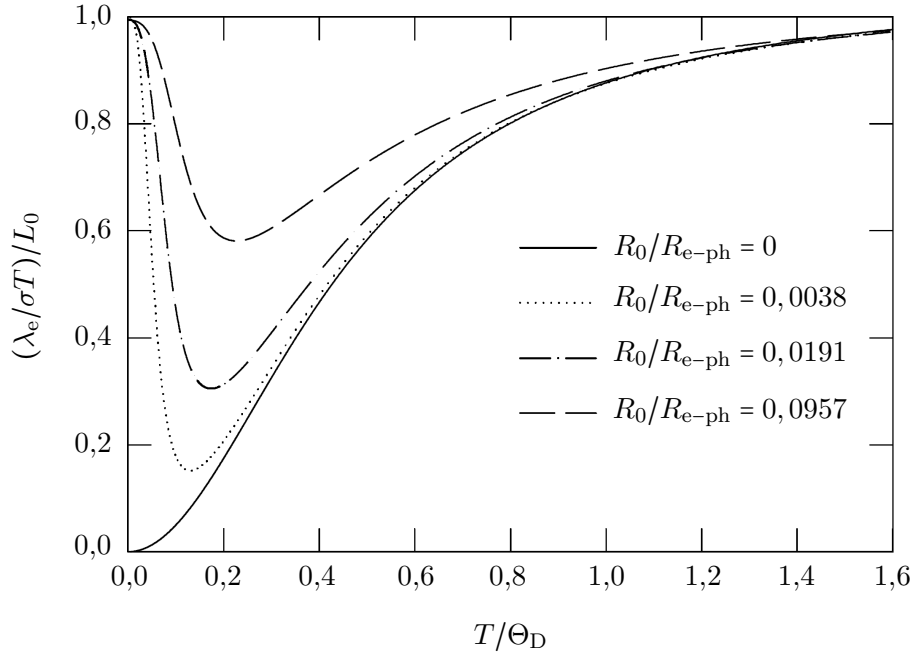


Abbildung 5: Gezeigt ist die nach Gleichung (48) berechnete relative Lorenzzahl $(\lambda_e/\sigma T)/L_0$ eines monovalenten Metalls als Funktion der normierten Temperatur T/Θ_D für verschiedene R_0/R_{e-ph} , welche verschiedene Defektkonzentrationen aufweisen; nach [30].

nicht beobachtet [30]. Dies ist womöglich mit der komplexen Präparation hochreiner Metalle zu begründen. Weiterhin erfordert die genaue Bestimmung der Lorenzzahl die Bestimmung der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit an derselben Probe, wobei möglichst dieselben Kontakte verwendet werden sollten [30]. Obwohl zahlreiche Transportuntersuchungen an Metallen durchgeführt wurden [38], erfüllen nur wenige die oben genannten Bedingungen. In dieser Arbeit wird die Lorenzzahl für einzelne hochreine, einkristalline Silbernanodrähte gemessen und mit dem oben beschriebenen Modell von Makinson [37] verglichen (siehe Kapitel 13.2).

Für Halbleiter hängt die Lorenzzahl von der Bandlücke E_G , der Elektronendichte n_e und der Löcherdichte n_h sowie von den Beweglichkeiten der Elektronen μ_e und der Löcher μ_h ab, sodass

$$\frac{\lambda_e}{\sigma T} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left(\left(\frac{5}{2} + a\right) + \left(5 + 2a + \frac{E_G}{k_B T}\right)^2 \frac{n_e \mu_e n_h \mu_h}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \right) \quad (49)$$

gilt [30]. Hierbei ist $a = \frac{1}{2}$ für die Streuung an akustischen Phononen [30]. Die Gleichung (49) berücksichtigt den thermischen Transport durch bipolare Diffusion. Hierbei werden Elektron-Loch-Paare am heißen Ende erzeugt und am kalten Ende rekombiniert, wodurch ein zusätzlicher Beitrag des Wärmetransportes entsteht. Der

Beitrag der bipolaren Diffusion spielt eine Rolle, wenn sowohl die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher als auch deren Ladungsträgerdichten etwa gleich sind [30]. Diese Bedingung ist in intrinsischen Halbleitern vorzufinden, sodass hier die bipolare Diffusion zum Wärmetransport beitragen kann. In dotierten Halbleitern unterscheiden sich die Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten, sodass die bipolare Diffusion in diesen nicht dominant ist.

3 Beschreibung der verwendeten Materialsysteme

3.1 Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften von Bismutellurid

Die Elemente Bismut (Bi) und Tellur (Te) der V. und VI. Hauptgruppe kristallisieren als Bi_2Te_3 in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit fünf Atomen in der Einheitszelle. In der äquivalenten hexagonalen Darstellung sind die Gitterparameter von Bi_2Te_3 $a = 4,3835 \text{ \AA}$ und $c = 30,487 \text{ \AA}$ [39]. In dieser Darstellung besteht die Basis aus einem Bi-Atom und zwei Te-Atomen. Die Positionen der Basisatome sind $(0;0;0)$ für $\text{Te}^{(2)}$, $(0;0;0,212)c$ für $\text{Te}^{(1)}$ und $(0;0;0,4)c$ für Bi [39]. Die Hochstellungen dienen hier zur Unterscheidung von unterschiedlich gebundenen Te-Atomen. Durch die Raumgruppe, die Gitterparameter und die Basis ist das Kristallgitter eindeutig beschrieben. Die Anordnung der Atome der hexagonalen Einheitszelle ist in Abb. 6 gezeigt. Senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse (c -Achse) liegen die hexagonal geordneten Gitterebenen, welche sich in Fünffachebenen (Quintupel) mit der Reihenfolge $\text{Te}^{(1)}$ -Bi- $\text{Te}^{(2)}$ -Bi- $\text{Te}^{(1)}$ stapeln. Die hexagonale Einheitszelle setzt sich aus drei dieser Quintupel zusammen. Der geschichtete Aufbau von Bi_2Te_3 führt zur Anisotropie der thermoelektrischen Eigenschaften. Daher ist bei Transportmessungen an Einkristallen die Transportrichtung anzugeben und diese beim Vergleich mit der Literatur zu berücksichtigen.

Eine Theorie zur chemischen Bindung zwischen den Bi_2Te_3 -Atomen wurde von

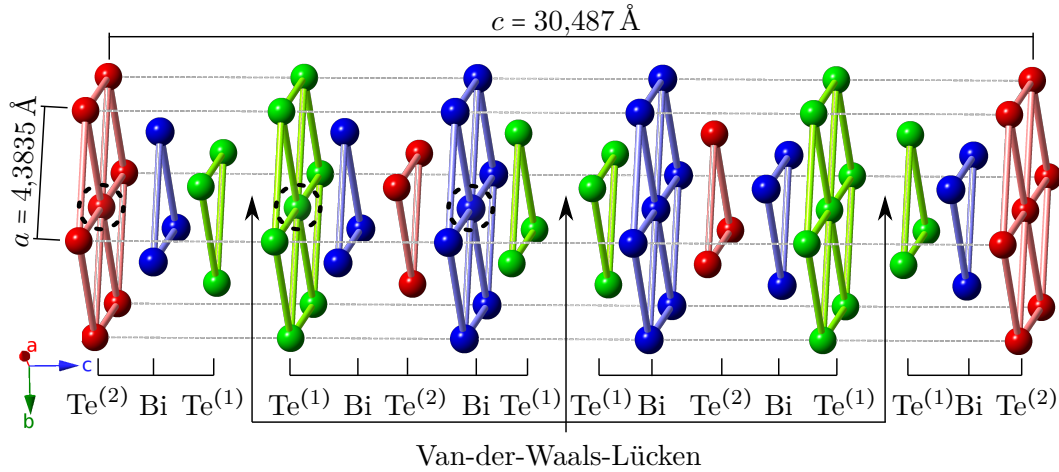


Abbildung 6: Die Kristallstruktur von Bi_2Te_3 ist für die hexagonale Einheitszelle dargestellt. Die $\text{Te}^{(1)}$ -Bi- $\text{Te}^{(2)}$ -Bi- $\text{Te}^{(1)}$ -Fünffachebenen sind durch die schwachen Van-der-Waals-Bindungen zwischen den $\text{Te}^{(1)}$ -Atomen zusammengehalten. Eine mögliche Basis ist durch schwarz gestrichelte Markierungen gekennzeichnet.

Drabble *et al.* [40] aufgestellt und durch Dichtefunktionalrechnungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung von Mishra *et al.* [41] untermauert. Die Elektronenkonfiguration der Valenzelektronen von Bi ist $6s^2 6p^3$ und von Te ist $5s^2 5p^4$. Für die $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ -Bindung zwischen den Ebenen ergibt sich eine Van-der-Waals-Bindung, welche die leichte Spaltbarkeit senkrecht zur c-Achse erklärt. Dementsprechend gehen die p-Orbitale der $\text{Te}^{(1)}$ -Atome eine kovalente Bindung mit den drei nächsten Bi-Nachbarn ein, wobei die zwei 5s-Elektronen des $\text{Te}^{(1)}$ -Atoms ein alleinstehendes Paar bilden. Weiterhin gibt es eine ionische Komponente entlang der $\text{Te}^{(1)}$ -Bi-Bindung, welche sich aus der Elektronenverteilung ergibt [41]. Die Bindung von $\text{Te}^{(2)}$ ist kovalent, wobei die s- und p-Elektronen zur Bindung beitragen. Unter diesen Voraussetzungen sind alle 24 Valenzelektronen der elementaren Einheitszelle (2×4 von $\text{Te}^{(1)}$, 1×6 von $\text{Te}^{(2)}$ und 2×5 von Bi) auf 12 Bindungen mit je zwei Elektronen aufgeteilt. Da alle Elektronen an den Bindungen beteiligt sind, zeigen reinste Bi_2Te_3 -Kristalle halbleitendes Verhalten im Volumenmaterial [40]. Die Bandlücke von Bi_2Te_3 beträgt 0,13 eV bei etwa 300 K [42].

Es können Bi_2Te_3 -Kristalle mit geringen Abweichungen zur Stöchiometrie hergestellt werden [43]. Die Abweichungen von der Stöchiometrie können hierbei durch natürliche Defekte wie Leerstellen oder Substitutionen erklärt werden. Wenn die Defekte elektrisch aktiv sind, beeinflussen sie durch die veränderte Ladungsträgerkonzentration direkt die thermoelektrischen Eigenschaften. So liegt beispielsweise *n*-Typ-Verhalten vor, wenn sich ein Te-Atom auf einem Bi-Gitterplatz befindet oder wenn es zu einer Leerstelle auf einem Bi-Gitterplatz kommt. In beiden Fällen ist die relative Te-Konzentration im Vergleich zum stöchiometrischen Bi_2Te_3 erhöht. Wenn die Te-Konzentration dahingegen im Vergleich zum stöchiometrischen Bi_2Te_3 verringert ist, zum Beispiel wenn es zu einer Te-Leerstelle kommt oder sich ein Bi-Atom auf einem Te-Gitterplatz befindet, zeigt sich *p*-Typ-Verhalten. In stöchiometrischem Bi_2Te_3 ist der zuletzt genannte Gitterfehler oftmals zu finden, sodass dieses *p*-Typ-Verhalten zeigt und eine Löcherkonzentration von etwa $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ besitzt [42]. Dementsprechend sind die intrinsischen Eigenschaften von Bi_2Te_3 oftmals durch Dotiereffekte überdeckt.

Neben den stöchiometrischen Abweichungen durch natürliche Defekte werden in Bi_2Te_3 auch stabile Phasen mit einem deutlich erhöhten Bi-Anteil gefunden [44]. Diese Beobachtung kann durch zusätzliche Bi-Schichten erklärt werden, welche in die Van-der-Waals-Lücken eingebaut werden. Am Beispiel der homologen Reihe für $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ist dies in Abb. 7 gezeigt. Die thermoelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen unterscheiden sich stark voneinander. Im Vergleich zu Bi_2Te_3 führt eine zusätzliche Bi_2 -Lage (Bi_4Te_5 , 44 % Bi-Anteil) zu einer etwa siebenfachen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit [45] und entspricht etwa der elektrischen Leitfähigkeit von reinem Bi von $0,74 \text{ MS m}^{-1}$ [46]. Das Hinzufügen weiterer Bi_2 -Schichten (Bi-Anteil > 44 %) führt zu einer nichtmonotonen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit auf $0,08 \text{ MS m}^{-1}$ bei einer Zusammensetzung von Bi_4Te_3 (57 % Bi-Anteil). Phasen mit einem Bi-Anteil oberhalb von 57 % zeigen einen leichten

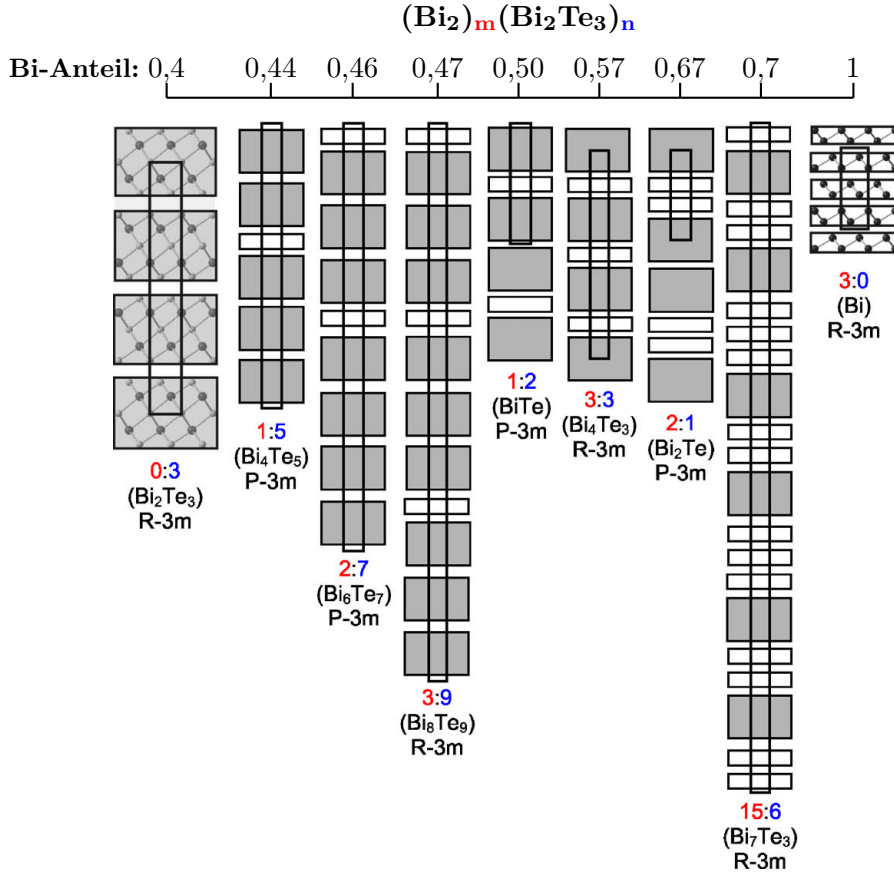


Abbildung 7: Die schematische Kristallstruktur der homologen Reihe von $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ist für einen steigenden Bi-Anteil gezeigt. Die grauen Blöcke kennzeichnen die Fünffachebenen von Bi_2Te_3 und die weißen Blöcke zeigen Bi_2 -Schichten. Die schwarzen Umrandungen kennzeichnen die hexagonale Einheitszelle. Die hier angegebenen Phasen zeigen unterschiedliche thermoelektrische Eigenschaften, welche in Bos *et al.* [45] zu finden sind; aus [45] mit geänderten Farben.

Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, der gegen den Wert des reinen Bi strebt. Der Seebeckkoeffizient wechselt das Vorzeichen bei einer Zusammensetzung von Bi_4Te_3 (57 % Bi-Anteil). Für den *power*-Faktor bedeutet ein steigender Bi-Anteil eine kontinuierliche Reduktion von $20 \mu\text{W K}^{-2} \text{cm}^{-1}$ (Bi_2Te_3) auf $0 \mu\text{W K}^{-2} \text{cm}^{-1}$ (Bi_4Te_3 , 57 % Bi-Anteil). Die Phase Bi_4Te_3 sollte dementsprechend für thermoelektrische Anwendungen vermieden werden. Für Bi-Anteile oberhalb 57 % steigt der *power*-Faktor an und zeigt für reines Bi den höchsten Wert von $30 \mu\text{W K}^{-2} \text{cm}^{-1}$ [45].

Die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften einkristallinen Bi_2Te_3 -Volumenmaterials zeigt, dass diese stark von der Zusammensetzung abhängen [14, 43, 45].

Die elektrische Leitfähigkeit σ , die Wärmeleitfähigkeit λ , der Seebeckkoeffizient S und die daraus resultierende thermoelektrische Gütezahl ZT sind für den Transport entlang der Basalebenen als Funktion der Te-Konzentration in Abb. 8 gezeigt.

Man sieht, dass stöchiometrisch perfektes Bi_2Te_3 p -leitendes Verhalten und oberhalb eines Te-Gehalts von etwa 62,5 % n -leitendes Verhalten zeigt. Die elektrische Leitfähigkeit ist in Abb. 8(a) gezeigt und besitzt für p -Typ- $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ ein Maximum von $0,2 \text{ MS m}^{-1}$ bei einem Te-Gehalt von etwa 57 %. Für n -Typ- $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ steigt die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Te-Gehalt. Die Wärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials ist in Abb. 8(b) gezeigt. Sie variiert zwischen $1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $3,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei sich das Minimum bei stöchiometrischem Bi_2Te_3 befindet. Trägt man die Wärmeleitfähigkeit für n -Typ- $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ über der elektrischen Leitfähigkeit auf, so erhält man einen linearen Zusammenhang für dessen Extrapolation von $\sigma \rightarrow 0$ der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit zu $\lambda_{\text{ph}} \approx 1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ abgeschätzt werden kann [14]. Der Seebeckkoeffizient ist als Funktion des Te-Gehaltes

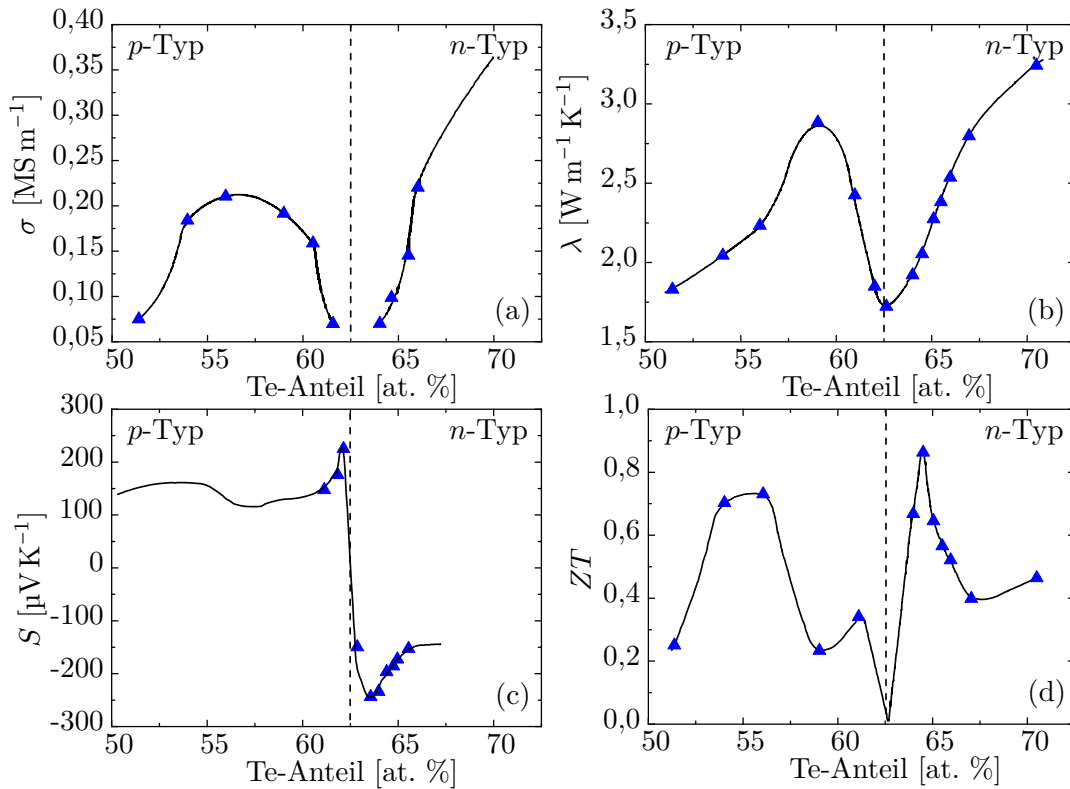


Abbildung 8: (a) Die elektrische Leitfähigkeit σ , (b) die Wärmeleitfähigkeit λ , (c) der Seebeckkoeffizient S und (d) die thermoelektrische Gütezahl ZT sind für Raumtemperatur für $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Volumenmaterial als Funktion des Te-Gehalts dargestellt. Die Messgrößen wurden parallel zu den Basalebenen bestimmt; Daten aus [14].

in Abb. 8(c) gezeigt und hängt stark von der chemischen Zusammensetzung ab. Beim Übergang vom p - zum n -Typ findet ein Vorzeichenwechsel statt. Die maximalen Beträge des Seebeckkoeffizienten liegen für den p -Typ bei einer Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$ und für den n -Typ bei einer Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,635}\text{Te}_{0,365}$, was hohe Anforderungen an die Synthese der optimalen Zusammensetzung stellt. Die thermoelektrische Gütezahl ZT , welche sich aus σ , λ und S entsprechend der Gleichung (6) ergibt, ist in Abb. 8(d) dargestellt und zeigt ein Minimum bei einem Te-Gehalt von 62,5 %. Für einen größeren Te-Gehalt steigt ZT an und durchläuft bei 64,5 % ein sehr schmales Maximum von etwa 0,9. Für kleinere Te-Konzentrationen im Bereich von 55 % findet man relativ hohe ZT -Werte von 0,7.

3.2 Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften von Silber

Silber (Ag) ist ein Edelmetall, welches im kubisch flächenzentrierten Raumgitter der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ mit einatomiger Basis kristallisiert. Die Einheitszelle von Ag ist in Abb. 9(a) gezeigt. Entlang der Raumdiagonalen, der $[111]$ -Richtung, weist Ag eine sechszählige Symmetrie auf, wie es in Abb. 9(b) dargestellt ist.

Da die Elektronenkonfiguration von Ag $4\text{d}^{10}5\text{s}^1$ ist, handelt es sich um ein monovalentes Metall. Bei Raumtemperatur besitzt Ag mit $6,16 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [47] die größte elektrische Leitfähigkeit unter den Elementen und mit $429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [48] die größte Wärmeleitfähigkeit unter den Metallen. Für tiefe Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für hochreines Ag (Reinheit $> 99,999\%$) in Abb. 10 gezeigt. Durch Ausheilen wurde die Streuung an Defekten so weit reduziert, dass der spezifische Restwärmewiderstand W_0 in der Größenordnung des idealen Wärmewiderstandes W_i liegt und die Wärmeleitfähigkeit ein Maximum bei etwa 7 K aufweist [49]. Bei nicht-getempertem Ag tritt dieses Maximum aufgrund der Streuung an Gitterdefekten nicht auf. Eine Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften von Ag, insbesondere auch für tiefe Temperaturen, ist

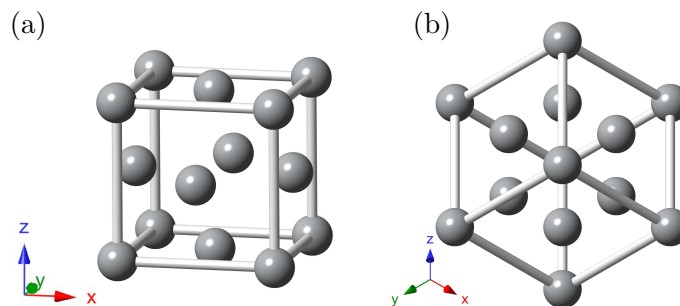


Abbildung 9: (a) Die Kristallstruktur von Ag ist für die kubische Einheitszelle dargestellt. (b) Die sechszählige Symmetrie wird für die Blickrichtung entlang der Raumdiagonalen, also der $[111]$ -Richtung, deutlich.

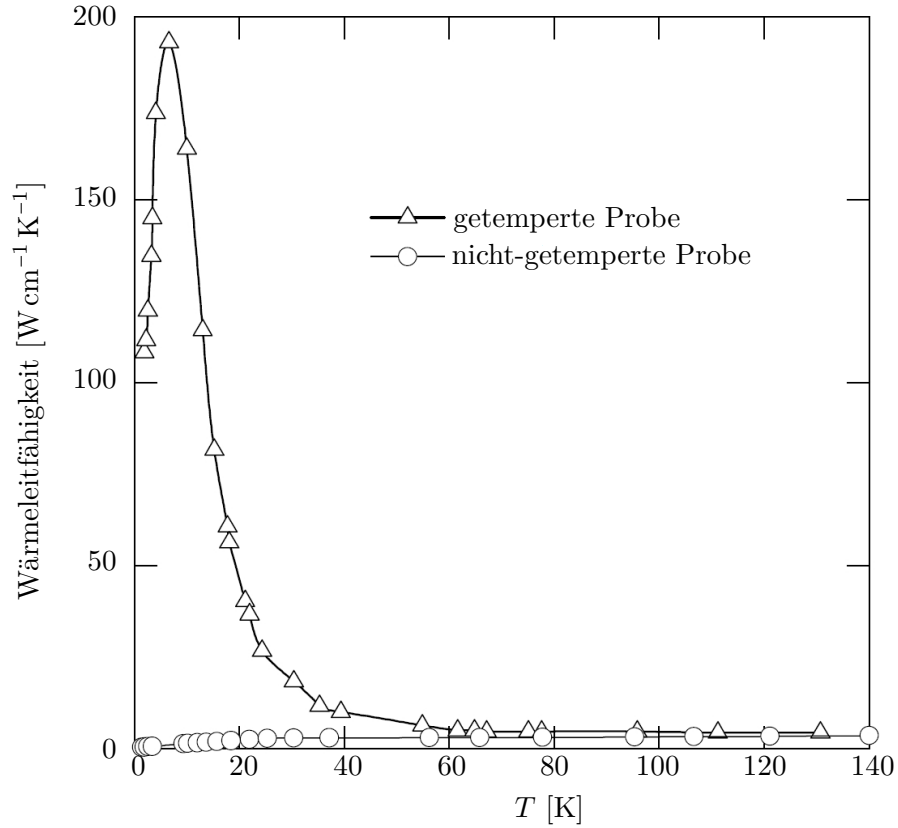


Abbildung 10: Die Wärmeleitfähigkeit von Ag (Reinheit > 99,999 %) ist für eine nicht-getemperte und eine bei 650 °C getemperte Probe gezeigt [30, 49]. Bei etwa 7 K zeigt die getemperte Probe ein ausgeprägtes Maximum; nach [30].

im Übersichtsartikel von Smith *et al.* [50] zu finden.

Die Temperaturabhängigkeiten des absoluten Seebeckkoeffizienten von Ag und des Referenzmaterials Platin (Pt) sind in Abb. 11 dargestellt [51]. Beide Kurven sind insofern wichtig, da in dieser Arbeit der relative Seebeckkoeffizient von Ag gegenüber Pt als Funktion der Temperatur gemessen wird. Der relative Seebeckkoeffizient $S_{\text{Ag,Pt}}$ ergibt sich entsprechend der Gleichung (1) aus der Differenz der beiden absoluten Seebeckkoeffizienten. Bei 300 K sind die absoluten Seebeckkoeffizienten $S_{\text{Ag}} = 1,51 \mu\text{V K}^{-1}$ und $S_{\text{Pt}} = -5,28 \mu\text{V K}^{-1}$, sodass sich für den relativen Seebeckkoeffizienten $S_{\text{Ag,Pt}} = 6,79 \text{ K}$ ergibt [51]. Die unterschiedlichen Vorzeichen beider Metalle bei Raumtemperatur können mit der klassischen Mott-Gleichung (7) nicht erklärt werden, da diese stets das gleiche Vorzeichen liefert [52]. Das Vorfinden beider Vorzeichen des Seebeckkoeffizienten in Metallen kann theoretisch unter Berücksichtigung der Bandstruktur (Seebeckkoeffizient ist proportional zum Integral der inversen

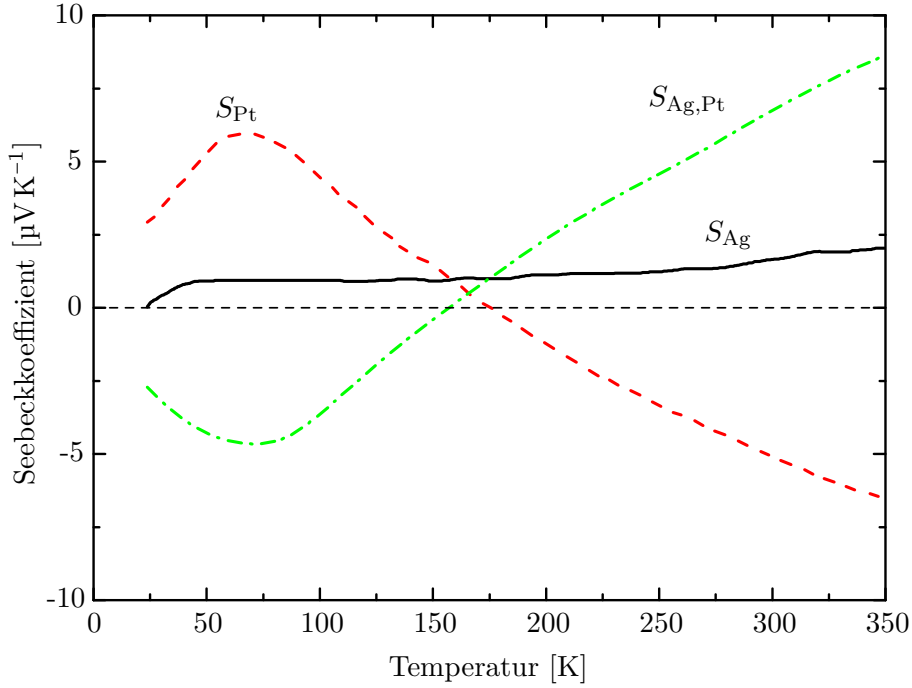


Abbildung 11: Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit der absoluten Seebeckkoeffizienten von Ag- (durchgezogene schwarze Linie) und Pt-Volumenmaterial (gestrichelte rote Linie). Weiterhin ist der relative Seebeckkoeffizient $S_{Ag,Pt}$ zwischen Ag und Pt mit einer grünen Strich-Punkt-Linie dargestellt; Daten der absoluten Seebeckkoeffizienten aus [51].

effektiven Masse über die Fermioberfläche) [53] und durch quantenmechanische Korrekturen [52] erklärt werden.

Der Temperaturverlauf von $S_{Ag,Pt}$ wird im Wesentlichen durch die Charakteristik von S_{Pt} bestimmt, da S_{Ag} sich als Funktion der Temperatur kaum ändert. Der Temperaturverlauf von S_{Pt} zeigt ein Maximum bei etwa 60 K und einen Vorzeichenwechsel bei etwa 165 K [54]. Dieser charakteristische Verlauf ist der Phononenmitführung (*phonon-drag-effect*) zuzuschreiben, welche von der Probengeometrie abhängt [32, 54]. Aus dieser Abhängigkeit kann die mittlere freie Weglänge der Phononen als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Hierfür wurden von Huebener [54] Vergleichsmessungen zwischen dünnen Drähten und dünnen Schichten durchgeführt.

4 Synthese von Nanodrähten

Die Synthese von Nanodrähten kann grundsätzlich durch den *Top-Down*- oder den *Bottom-Up*-Ansatz erfolgen. Beim *Top-Down*-Ansatz wird ein Ausgangsmaterial in seinen Abmessungen so weit reduziert bis daraus Nanodrähte resultieren. Die Entfernung des Materials kann durch selektive Ätzprozesse erfolgen. Die Selektion kann hierbei zum Beispiel durch Lithographie [55] oder Verwendung von Katalysatoren [56] erfolgen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Eigenschaften des Volumenmaterials, wie die Kristallinität und Dotierung, erhalten bleiben und direkt mit dem Volumenmaterial verglichen werden können. Die im *Top-Down*-Ansatz hergestellten Strukturen weisen oftmals eine Oberflächenrauigkeit auf, da ein atomar gleichmäßiger Materialabtrag schwierig zu bewerkstelligen ist.

Beim *Bottom-Up*-Ansatz hingegen werden Nanodrähte aus kleineren Teilstücken, bestenfalls auf atomarer Ebene, zusammengesetzt, wobei Selbstorganisationsprozesse ausgenutzt werden. Dies kann in bzw. auf einem Substrat oder in Lösung erfolgen. Etablierte Verfahren sind zum Beispiel das selbstorganisierte Wachstum in Lösungen [57–60] oder die elektrochemische Abscheidung in poröse Template [61, 62]. Bei den genannten Verfahren haben die Syntheseparameter oftmals einen Einfluss auf die kristalline Struktur und die chemische Zusammensetzung, sodass die physikalischen Eigenschaften indirekt durch die Syntheseparameter gesteuert werden können. Der Zusammenhang zwischen den Syntheseparametern und den strukturellen Eigenschaften sowie der Zusammenhang zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften ist zum Maßschneiden der Materialeigenschaften von zentraler Bedeutung.

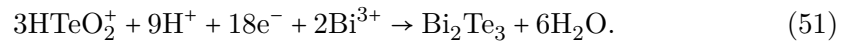
Die in dieser Arbeit verwendeten $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ - und Ag-Nanodrähte wurden mit dem *Bottom-Up*-Ansatz hergestellt. Im Folgenden werden die Methoden und die verwendeten Syntheseparameter im Einzelnen beschrieben.

4.1 Elektrochemische Abscheidung in poröse Template

Bei der elektrochemischen Abscheidung kann ein gelöstes Metall durch Anlegen einer Spannung an eine Arbeitselektrode abgeschieden werden. Zur Synthese von Nanodrähten wird die Abscheidung durch ein poröses Templat mit zylindrischen Poren räumlich eingegrenzt, sodass die Geometrie des Nanodrahtes durch die Porengeometrie bestimmt wird. Hierbei dient die Rückseite des Templates, welche mit einer Metallschicht bedeckt ist, als Arbeitselektrode. Bei der Abscheidung wird ein Metallion M an der Anode reduziert und verbleibt an dieser. Es gilt die Reaktionsgleichung



Für die Abscheidung von Bi_2Te_3 ergibt sich die Reaktionsgleichung [63]



Nach der Abscheidung wird das Substrat aufgelöst und die Nanodrähte liegen suspendiert in Lösung vor.

Für die elektrochemische Abscheidung wird oftmals ein Aufbau mit einer Referenzelektrode verwendet, wie er beispielhaft in Abb. 12 gezeigt ist. Da die Metallionenkonzentration in der Nähe der Arbeitselektrode während der Abscheidung abnimmt, wird mit gepulsten Spannungen gearbeitet. So wird nach einer Abscheidung eine Pause eingehalten, damit wieder ausreichend Metallionen in die Poren diffundieren können.

Die Synthese von Nanodrähten wurde unter Verwendung verschiedener Template gezeigt [64, 65]. Unter anderem wurden Polycarbonatfolien verwendet, in welchen zylindrische Poren durch Ionenbestrahlung und anschließendes selektives Ätzen hergestellt werden konnten. Diese Methode eignet sich auch, um dreidimensionale Strukturen aus Nanodrähten zu erzeugen [65]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Spannung, bei der die Nanodrähte abgeschieden werden, einen Einfluss auf

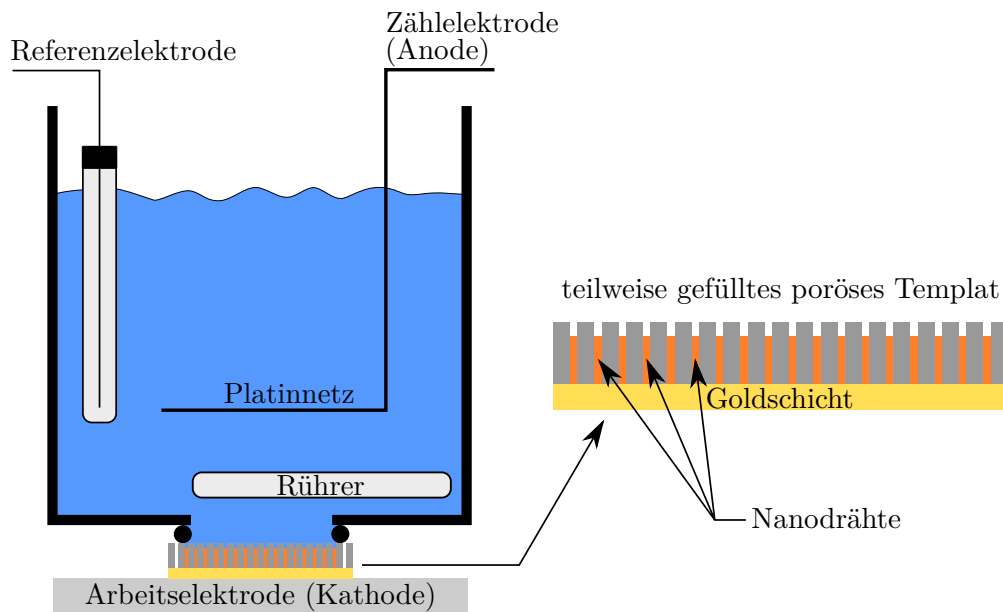


Abbildung 12: Aufbau zur elektrochemischen Abscheidung in poröse Template. Bei der elektrochemischen Abscheidung ist die Arbeitselektrode die Kathode und die Zählelektrode die Anode. Das vergrößerte Schema zeigt das teilweise gefüllte Templatematerial, wobei die Nanodrähte orange dargestellt sind; nach [63].

deren Morphologie hat. Es wurden sowohl Nanodrähte mit einer starken Durchmesservariation als auch mit einer glatten Oberfläche hergestellt [61].

Weit verbreitet ist die Nutzung von porösen Aluminiumdioxidmembranen, da in diesen zylindrische Poren mit einstellbaren Durchmessern und Längen innerhalb eines großen Bereiches mittels Anodisation hergestellt werden können [66].

4.2 Syntheseparameter templatgewachsener Bismutelluridnanodrähte

Die verwendeten im Templat gewachsenen Bi_2Te_3 -Nanodrähte wurden von Herrn Dipl.-Phys. W. Töllner (Universität Hamburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Nielsch) hergestellt. Hierbei wurden poröse anodisierte Aluminiumdioxidmembranen mittels gepulster Elektrodeposition mit dem Probenmaterial gefüllt. Die Membranen wurden durch einen zweistufigen Anodisationsprozess in Phosphorsäure (H_3PO_4) bei einer Spannung von 195 V hergestellt [66]. Hierbei entstanden geordnete Porenstrukturen mit einem nominellen Durchmesser von 180 nm. Das Ätzen der Barrierschicht führte zur Öffnung der Porenböden und zu einer freistehenden Membran mit erweiterten Porendurchmessern von 250 nm bis 300 nm. Die Dicke dieser Membran beträgt 50 μm . Auf die Rückseite der Membran wurde eine Goldschicht gesputtert, welche als Arbeitselektrode für die anschließende Deposition diente. Die Elektrodeposition wurde bei Raumtemperatur in einem konventionellen Aufbau mit einer dritten Referenzelektrode aus Ag/AgCl durchgeführt (siehe Abb. 12 in Kapitel 4.1). Die Ausgangslösung beinhaltete 10 mM Bi_3^{+} - und 15 mM HTeO_2^{+} -Ionen in 1 M Salpetersäure (HNO_3). Für einen Zeitraum von 2 h wurden abwechselnd Spannungspulse von -200 mV für 10 ms und 80 mV für 50 ms angelegt. Nach dieser Zeit sind die Poren der Membran bis zu einer Länge von etwa 30 μm gefüllt. Anschließend wurde die Membran in einer Mischung aus H_3PO_4 und Chrom(III)-Oxid (Cr_2O_3) aufgelöst, sodass die Nanodrähte von dieser befreit wurden. Die Lösung mit den Nanodrähten wurde mehrfach mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die detaillierte experimentelle Vorgehensweise zur Herstellung der Nanodrähte ist in Peranio *et al.* [63] und Peranio *et al.* [64] zu finden.

4.3 Selbstorganisiertes Wachstum von Metallkristallen und Nanodrähten

Die Herstellung von metallischen Clustern kann durch die Reduktion von Metallionen erfolgen, welche sich in wässriger Lösung befinden. Die Ionenlösung kann durch Auflösen von Metallsalzen erhalten werden. Da die synthetisierten Kristalle aus den Metallionen aufgebaut werden, handelt es sich um einen *Bottom-Up*-Ansatz. Ein Mechanismus zur Bildung von Kristallisationskeimen wurde von LaMer *et al.* [67] vorgestellt und wird im Folgenden beschrieben. Bei der Lösung der Metallsalze steigt die Konzentration der Metallionen zunächst an, bis die Sättigung der Lösung

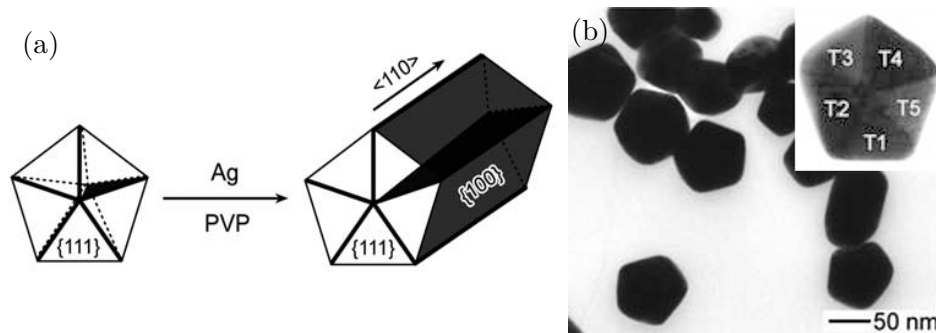


Abbildung 13: (a) Die Verzwillingung ist an einem fünfeckigen Keim schematisch gezeigt. Durch eine bevorzugte Wachstumsrichtung setzt sich die Verzwillingung entlang des gesamten Nanodrahtes fort. (b) Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme zeigt fünfeckige Ag-Keime, deren Vergrößerung die Verzwillingung zeigt; aus [68].

erreicht ist. Ab diesem Punkt bilden sich Atomverbünde, welche ab einer bestimmten Größe als Keime ausfallen. Hierdurch sinkt die Konzentration der Metallatome in der Lösung. So lange die Lösung übersättigt ist, wachsen die Kristallisationskeime durch Anlagerung weiterer Atome an ihre Oberfläche in ihrer Größe an und bilden einige Nanometer große Metallkristalle. Es ist bekannt, dass die so erzeugten Nanometallkristalle verschiedene Formen aufweisen, welche von regelmäßigen n -Ecken bis hin zu kreisförmigen oder irregulären Formen reichen können [69]. Man findet einkristalline Keime, jedoch auch verzwillingte Strukturen, wie sie beispielhaft in Abb. 13 gezeigt sind. Die genaue Form der Kristalle hängt von der äußeren Umgebung ab und kann somit maßgeschneidert werden. Sobald die Lösung untersättigt ist, stoppt das Kristallwachstum.

Zur Synthese von Nanodrähten muss die Anlagerung weiterer Atome an die Kristallisationskeime bevorzugt in eine Richtung erfolgen. Bei der Synthese von Ag-Nanodrähten wird die Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit in zwei Raumrichtungen durch die Einbringung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) erreicht. Dieses lagert sich bevorzugt an die $\{100\}$ -Flächen an und unterdrückt das Wachstum an diesen, während neues Material an den $\{111\}$ -Flächen angelagert werden kann. Als Resultat wird die Verzwillingung des Keims durch den gesamten Nanodraht geführt und führt zu einer Zwillingsgrenze. Das selbstorganisierte Wachstum von Ag-Nanodrähten wurde in Sun *et al.* [57], Sun [68] und Zhou *et al.* [70] gezeigt.

4.4 Syntheseparameter der Silbernanodrähte

Die verwendeten Ag-Nanodrähte wurden von Herrn Dipl.-Ing. J. Ruhhammer (Universität Freiburg, IMTEK, Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Woias) hergestellt. Die

Ag-Nanodrähte wurden durch die Reduktion von Silbernitrat (AgNO_3) in Ethylen-glykol (EG) in der Anwesenheit von Kupfer(II)-chlorid Dihydrat ($\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, Reinheit: 99,999 %) und PVP synthetisiert. Hierbei dient das EG als Löse- und Reduktionsmittel und das PVP als sogenannter *capping agent* als Stabilisator [71]. Zu Beginn wurden 10 mL von EG (Sigma-Aldrich, wasserfrei, Reinheit: 99,8 %) in einem Erlenmeyerkolben in einem Ölbad für 1 h unter magnetischem Rühren bei 260 rpm auf $151,5^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurden 80 μL einer 4 mM $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ /EG-Lösung zu dem vorgeheizten EG gegeben und für weitere 15 min gerührt. Darauf folgend wurden 0,282 mM PVP in 3 mL EG gelöst und zum geheizten EG hinzugefügt. Anschließend wurden 3 mL einer 0,094 mM AgNO_3 /EG-Lösung vorbereitet und für 7 min im Ultraschallbad behandelt, wie es von Lee *et al.* [72] beschrieben wird. Das AgNO_3 wurde von Sigma-Aldrich bezogen und besitzt eine Reinheit von 99,9999 %. Die AgNO_3 /EG-Lösung wurde mit einer Spritzenpumpe bei einer Geschwindigkeit von 30 mL h^{-1} in das geheizte EG gegeben. Die anfangs farblose Lösung änderte ihre Farbe von elfenbeinfarben zu dunkelgrau und war am Ende der Reduktion lichtundurchlässig. Die Reaktion wurde durch Entfernen des Erlenmeyerkolbens aus dem Ölbad beendet. Die Lösung mit den suspendierten Ag-Nanodrähten wurde mehrfach zentrifugiert und mit deionisiertem Wasser verdünnt.

5 Messmethoden

5.1 Analytische Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) macht sich die Eigenschaften von hochenergetischen Elektronen bei der Durchstrahlung von dünnen Proben zunutze. Die TEM umfasst die Abbildung von Strukturen, wobei nicht korrigierende Systeme eine laterale Auflösung im Bereich von 0,1 nm bis 0,3 nm erreichen, sodass Objekte im atomaren Bereich aufgelöst werden können. Bei der TEM handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, dessen Bilder direkt interpretiert werden können und Rückschlüsse auf die Struktur der Probe zulassen. Voraussetzung für die Erzeugung eines Elektronenbildes ist eine sehr geringe Probendicke, sodass die Elektronen die Probe vollständig durchdringen und somit Informationen aus dem Probeninneren liefern können. Sobald der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, treten je nach Beschaffenheit der Probe Streuprozesse auf, welche von stoffspezifischen Parametern wie beispielsweise der Ordnungszahl oder Probendicke abhängen und für den Bildkontrast sorgen. Hohe Vergrößerungen, welche die Gitterabbildung einer kristallinen Probe ermöglichen, werden als hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) bezeichnet. Hiermit können beispielsweise Versetzungen, interne Grenzflächen und Stapelfehler sichtbar gemacht werden.

Zur Erweiterung des bildgebenden Verfahrens bestand schon frühzeitig der Wunsch die TEM-Abbildungen mit weiteren Informationen des beobachteten Bereiches zu verknüpfen, um die Bildinterpretation durch analytische Messergebnisse zu unterstützen. Hierzu werden Signale verwendet, die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe entstehen. Die Elektronenbeugung stellt die älteste analytische Methode im TEM dar und liefert Informationen zur Kristallstruktur. Die ortsauflösende Analyse der Elementverteilung gelang vor allem durch die Entwicklungen der Rasterelektronenmikroskopie (REM), welche einen intensiven, wohlfokussierten Elektronenstrahl zur Verfügung stellt. Mit diesem können die mit der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) aufgenommenen Bilder und die von der Probe emittierte charakteristische Röntgenstrahlung, welche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) gemessen wird, direkt verknüpft werden. Hierdurch sind Rückschlüsse auf die lokale chemische Zusammensetzung der Probe möglich. Als ergänzende Methode zur EDX ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zu nennen, bei welcher die Energie der Elektronen nach dem Durchgang durch die Probe gemessen wird, wodurch Informationen zu deren Elektronenstruktur gewonnen werden können.

Die Kombination aus TEM, Elektronenbeugung, EDX und EELS wird als analytische Transmissionselektronenmikroskopie bezeichnet und stellt eine grundlegende Methode zur Charakterisierung von Nanostrukturen dar. Die analytische TEM ermöglicht neben der hochauflösenden Abbildung der Nanostrukturen Aussagen über den strukturellen Aufbau und die chemische Zusammensetzung im Nanome-

terbereich. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit angewendeten Methoden der analytischen TEM beschrieben.

5.1.1 Feinbereichsbeugung

Im TEM wird die Elektronenbeugung in Durchstrahlgeometrie durchgeführt. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus gelten für die Elektronenbeugung die gleichen theoretischen Grundlagen wie für die Röntgenbeugung, sodass Beugungsmaxima zu beobachten sind, wenn die Bragg'sche Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n_o \lambda_w \quad (52)$$

erfüllt ist. Hierbei stellt d_{hkl} den Netzebenenabstand, der durch die Millerindizes h , k und l gegeben ist, θ_B den Beugungswinkel, n_o die Beugungsordnung und λ_w die Wellenlänge des Elektronenstrahls dar. Die Streuung der Elektronen erfolgt durch die Coulombwechselwirkung mit den Elektronen der Probenatome. Dabei bietet die Elektronenbeugung am TEM den Vorteil, sehr kleine Probenbereiche auswählen und analysieren zu können. Hierfür wird die Probe mit parallelen Strahlen beleuchtet, wobei der zugelassene Bereich auf der Probe durch eine Blende in einer Zwischenbildebene ausgewählt und somit orts aufgelöst untersucht werden kann. Hierfür wird die Bezeichnung Feinbereichsbeugung (SAED) verwendet.

Mit der SAED können unterschiedliche Phasen anhand ihres Beugungsmusters identifiziert und die Gitterparameter berechnet werden, die sich aus den Netzebenenabständen ergeben. Zur Analyse der Reflexe wird analog zur Röntgenbeugung die Ewaldkonstruktion verwendet. Wegen der sehr kleinen Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls ist der Radius der Ewaldkugel sehr groß im Verhältnis zu den Abständen im reziproken Gitter der Probe. Das heißt, dass die Kugeloberfläche näherungsweise einer Ebene senkrecht zum Primärelektronenstrahl entspricht. Fällt diese Ebene bei geeigneter Orientierung des Kristalls mit einer Ebene des reziproken Gitters zusammen, so entsprechen die erhaltenen Reflexe dem nahezu unverzerrten Abbild dieser reziproken Gitterebene.

5.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der EDX wird die charakteristische Röntgenstrahlung gemessen, welche durch die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit den Elektronen der untersuchten Probe zustande kommt. Hierbei werden die Elektronen des Primärelektronenstrahls inelastisch gestreut, sodass ein Elektron mit kernnahem Niveau auf einen freien Platz oberhalb der Fermienergie gehoben werden oder als ungebundenes Elektron den Festkörper verlassen kann, wie es in Abb. 14 dargestellt ist. Der entsprechende Energiebetrag wird dem Elektron des Primärstrahls entzogen und lässt sich als cha-

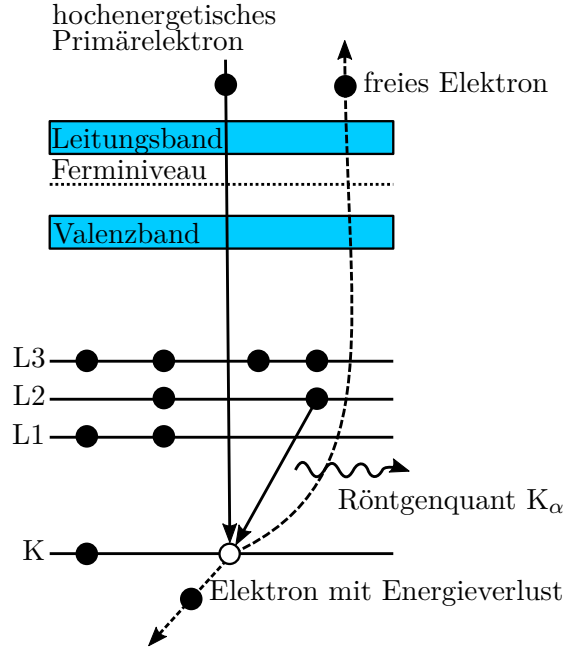


Abbildung 14: Der Elementarprozess der Wechselwirkung zwischen einem Elektron des Primärelektronenstrahls und einem gebundenen Elektron eines Festkörpers ist schematisch dargestellt; nach [73].

Charakteristischer Energieverlust detektieren. Mittels EELS können somit Informationen zur Elektronenstruktur und zum Bindungsverhältnis gewonnen werden. Weiterhin wird durch die Wiederbesetzung des kernnahen Niveaus Energie frei, welche in Form eines charakteristischen Röntgenquants emittiert wird. Die Röntgenstrahlung wird nach der Schale (K, L oder M) benannt, aus der das ursprüngliche Elektron entfernt wurde, und das auffüllende Elektron liefert die Indizierung (α , β oder γ). Die Röntgenquanten werden mit einem energieempfindlichen Festkörperdetektor erfasst, der als Ausgabe ein Spektrum der Impulsanzahl als Funktion der Energie liefert.

Das laterale Auflösungsvermögen wird durch die Größe des Anregungsvolumens festgelegt, welches unter anderem vom Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe abhängt. Der Durchmesser des Elektronenstrahls im verwendeten JEOL JEM2200FS TEM beträgt 1 nm. Die Strahlverbreiterung b innerhalb der Probe hängt von der Energie des Elektronenstrahls, der Probendicke und der Ordnungszahl ab und kann mit der Beziehung von Goldstein [73, 74], welche durch

$$b = 625 \frac{Z}{E_0} \frac{\rho^{\frac{1}{2}}}{A} t^{\frac{3}{2}} \quad (53)$$

gegeben ist, abgeschätzt werden, wobei Z die Ordnungszahl, E_0 die Energie des

Elektronenstrahls in keV, A das Atomgewicht, ρ die Dichte in g cm^{-3} und t die Dicke der Probe ist. Für einen reinen Bi- bzw. Te-Nanodraht mit einem Durchmesser von 300 nm und einer Beschleunigungsspannung von 200 keV ergibt sich eine Strahlverbreiterung von 6 nm für Bi bzw. 5 nm für Te, sodass die laterale Auflösung der chemischen Zusammensetzung etwa im Bereich von 20 nm liegt.

Zur quantitativen Auswertung der chemischen Zusammensetzung müssen Nettopeakintegrale ermittelt und in Elementkonzentrationen umgerechnet werden. Hierzu wird zunächst der Untergrund vom Messsignal durch die vom Detektor mitgelieferten Routinen bzw. durch eine interaktive Eingabe abgezogen. Sofern die Probe dünn genug ist, kann das Konzentrationsverhältnis c_A/c_B zweier Elemente A und B durch

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{k_A}{k_B} \frac{I_A}{I_B} \quad (54)$$

ausgedrückt werden. Hierbei sind I_A und I_B die Nettopeakintensitäten und k_A und k_B die experimentell bestimmten Cliff-Lorimer-Koeffizienten [75].

5.2 Flusskryostat

Für temperaturabhängige Messungen wurde der Flusskryostat KONTI-IT (CryoVac GmbH & Co KG) verwendet. Dieser ist ein mehrwandiger Edelstahlbehälter mit einer zentralen Probenkammer, integrierten Reservoirien für flüssigen Stickstoff (N_2) und flüssiges Helium (He) und einer Kammer für ein thermisches Isoliervakuum. Die Probe wird am unteren Ende des Messstabs in einen Probenhalter eingesetzt und ist über Kupferkabel mit den BNC-Anschlüssen am Probenkopf elektrisch verbunden. Der Aufbau des Flusskryostats ist in Abb. 15 gezeigt.

Als Kühlmittel werden die flüssigen Gase N_2 mit einer Siedetemperatur von 77,15 K [76] und He mit einer Siedetemperatur von 4,15 K [77] verwendet. Die Probenkammer und das He-Reservoir sind miteinander verbunden, wobei der He-Fluss in die Probenkammer mit einem Nadelventil reguliert werden kann. Unter Normaldruck kann die Probe somit bis auf die Siedetemperatur von He gekühlt werden. Durch Verringerung des He-Drucks können in der Probenkammer Temperaturen von 1,3 K erreicht werden. Die Temperaturstabilisierung erfolgt über einen elektrischen Heizer, der durch den Temperaturregler TIC 304-MA gesteuert wird. Die Temperatur, welche in den Regelkreis eingeht, wird mit einem kalibrierten Thermometer (CernoxTM CX-1050) gemessen, welches sich in der Nähe der Probe befindet. Im Normalbetrieb wird die Probe durch das kalte He-Gas gekühlt. Da die Messung der Wärmeleitfähigkeit im Vakuum erforderlich ist, muss die Probenkammer jeweils nach der Temperaturstabilisierung evakuiert werden. Das erwärmte He-Gas wird an eine Recyclingstation geleitet, in der es wieder verflüssigt wird.

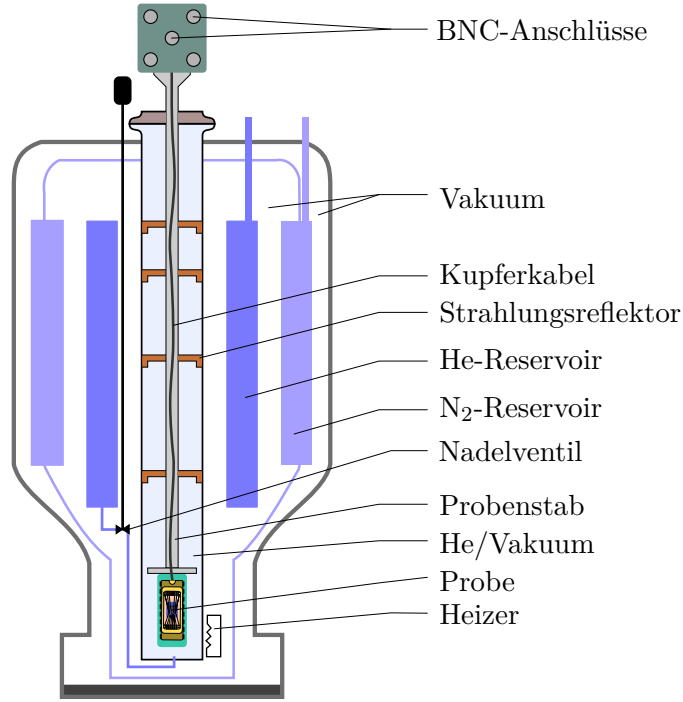


Abbildung 15: Gezeigt ist eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Flusskryostats.

5.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode

Ziel dieses Kapitels ist die Herkunft der zusätzlichen Spannungskomponente der dreifachen Frequenz $U_{3\omega}$ zu klären, welche bei der Joulschen Erwärmung mittels Wechselstrom bei der 3ω -Methode auftritt und zur Bestimmung von Temperaturänderungen ΔT und somit zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ von Nanodrähten genutzt werden kann. Zunächst wird ein Wechselstrom mit der Kreisfrequenz ω und der Amplitude I_0 durch den Nanodraht angenommen. Die zeitliche Abhängigkeit des Stroms ist durch

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (55)$$

beschrieben. Die Heizleistung im Nanodraht mit dem Widerstand R_{NW} ergibt sich entsprechend aus

$$P(t) = I^2(t) R_{NW} = \frac{I_0^2 R_{NW}}{2} (1 + \cos(2\omega t)). \quad (56)$$

Der Nanodraht erfährt somit eine periodische Heizleistung der doppelten Frequenz. Der Zusammenhang zwischen der Heizleistung und ΔT wird durch die Transferfunktion Z_t bestimmt. Diese ist komplex und frequenzabhängig und enthält die thermischen Eigenschaften des Gesamtsystems. Die zeitliche Änderung der Tempe-

ratur ist durch die Faltung [78]

$$\Delta T(t) = P(t) \otimes Z_t \quad (57)$$

gegeben. Im Frequenzraum gibt die Transferfunktion die Proportionalität zwischen der Leistung und der Temperaturänderung an ($\Delta T_\omega = P_\omega Z_\omega$). Wenn man die Frequenzabhängigkeit von Z_t vernachlässigt und annimmt, dass die eingebrachte Leistung instantan zur mittleren Temperaturänderung führt, kann die Temperaturänderung in einem sich periodisch ändernden Widerstand des Nanodrahtes beobachtet werden, welcher durch

$$R_{\text{NW}}(t, T_B + \Delta T) = R_{\text{NW}}(T_B)(1 + \alpha(T_B)\Delta T \cos(2\omega t)) \quad (58)$$

$$= R_{\text{NW}}(T_B) + \Delta R_{\text{NW}} \cos(2\omega t) \quad (59)$$

beschrieben wird, wobei $\alpha(T_B) = 1/R_{\text{NW}}(T_B) \cdot \partial R_{\text{NW}}(T_B)/\partial T_B$ der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes und T_B die Umgebungstemperatur ist [79]. Aus den Gleichungen (58) und (59) ergibt sich

$$\Delta R_{\text{NW}} = R_{\text{NW}}(T_B)\alpha(T_B)\Delta T. \quad (60)$$

Durch die periodische Änderung des Widerstandes ergibt sich für den Spannungsabfall am Nanodraht

$$\begin{aligned} U(t) &= I(t)R_{\text{NW}}(t) = I_0 \cos(\omega t)(R_{\text{NW}} + \Delta R_{\text{NW}} \cos(2\omega t)) \\ &= I_0 R_{\text{NW}} \cos(\omega t) + I_0 \Delta R_{\text{NW}} \cos(2\omega t) \cos(\omega t) \\ &= I_0 R_{\text{NW}} \cos(\omega t) + I_0 \Delta R_{\text{NW}} \frac{1}{2} (\cos(2\omega t - \omega t) + \cos(2\omega t + \omega t)) \\ &= I_0 R_{\text{NW}} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 \Delta R_{\text{NW}} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 \Delta R_{\text{NW}} \cos(3\omega t) \\ &= \underbrace{\left(I_0 R_{\text{NW}} + \frac{1}{2} I_0 \Delta R_{\text{NW}} \right) \cos(\omega t)}_{U_{1\omega}} + \underbrace{\frac{1}{2} I_0 \Delta R_{\text{NW}} \cos(3\omega t)}_{U_{3\omega}}. \end{aligned} \quad (61)$$

Man findet einen Spannungsanteil $U_{1\omega}$, der mit der Eingangsfrequenz ω übereinstimmt, und einen Spannungsanteil $U_{3\omega}$ der dreifachen Frequenz. Die Spannung $U_{1\omega}$ enthält hierbei zwei Summanden. Der erste Summand kommt durch den Widerstand des Nanodrahtes zustande und der zweite Summand geht mit der Amplitude der Widerstandserhöhung einher. Der zweite Summand ist hierbei äquivalent zu $U_{3\omega}$ und ist im Wesentlichen auch bei der Gleichstrommethode zu finden [18]. Im Experiment ist $U_{1\omega} \gg U_{3\omega}$, sodass der zweite Summand in $U_{1\omega}$ vernachlässigt werden kann.

Aus den Gleichungen (60) und (61) folgt für die mittlere Temperaturänderung [79]

$$\Delta T = \frac{\Delta R_{\text{NW}}}{\alpha R_{\text{NW}}} = \frac{2U_{3\omega}}{\alpha I_0 R_{\text{NW}}} = \frac{2U_{3\omega}}{\alpha U_{1\omega}}, \quad (62)$$

in welche das Amplitudenverhältnis $U_{3\omega}/U_{1\omega}$ eingeht. Für einen homogenen zylindrischen Nanodraht der Querschnittsfläche A und der Länge l_0 ist die mittlere Temperaturänderung ΔT durch

$$\Delta T = \frac{I^2 R_{\text{NW}}}{12\lambda(A/l_0)} \left[1 - \frac{2}{5} \left(\sqrt{q} \frac{l_0}{2} \right)^2 - \dots \right] \quad \text{mit} \quad \sqrt{q} \frac{l_0}{2} = \sqrt{\frac{4\epsilon\sigma_{\text{SB}} T_{\text{B}}^3 d\pi}{4\lambda(A/l_0)}} = \sqrt{\frac{G_{\text{R}}}{G_{\text{C}}}} \quad (63)$$

beschrieben mit σ_{SB} der Stefan-Boltzmann-Konstante [18]. Der Term $\sqrt{q} \frac{l_0}{2}$ kann durch das Verhältnis des thermischen Leitwertes G_{R} zum Leitwert der Wärmeleitung G_{C} beschrieben werden, wobei G_{R} durch Strahlung verursacht wird. Dieses Verhältnis geht in den Korrekturterm $\frac{2}{5}(\sqrt{q} \frac{l_0}{2})^2$ ein, welcher ΔT unter Beachtung der Wärmestrahlung beschreibt und von der Geometrie und der Wärmeleitfähigkeit des Nanodrahtes abhängt. Eine obere Abschätzung der Korrektur mit $\epsilon = 1$ und Geometrien der in dieser Arbeit verwendeten Nanodrähte ergibt $\frac{2}{5}(\sqrt{q} \frac{l_0}{2})^2 \approx 1 \times 10^{-3}$ für $T_{\text{B}} \approx 300 \text{ K}$. Selbst für sehr große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse eines Nanodrahtes mit einem Durchmesser von 10 nm dominiert der Nenner von q , sodass Strahlung vernachlässigt werden kann [18]. Dementsprechend kann Strahlung bei allen in dieser Arbeit verwendeten Nanodrähten vernachlässigt werden. Weiterhin nimmt q mit fallender Temperatur ab, sodass Strahlung auch für $T_{\text{B}} < 300 \text{ K}$ vernachlässigt werden kann.

Mit den Gleichungen (62) und (63) und dem ohmschen Gesetz erhält man für die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\alpha l_0}{24 A R_{\text{NW}}} \frac{U_{1\omega}^3}{U_{3\omega}}. \quad (64)$$

Durch die angenommene frequenzunabhängige Transferfunktion wurden in der Amplitude von $U_{3\omega}$ sämtliche Frequenz- und Phaseninformationen vernachlässigt. Die exakte Transferfunktion für einen Nanodraht wurde von Dames *et al.* [78] hergeleitet und mit der folgenden Näherung verglichen. Für einen sinusförmigen Strom ergibt sich für die quadratisch gemittelte Spannung $U_{n,\text{rms}}$ der n -ten Harmonischen

$$U_{n,\text{rms}}(\omega) = 2\alpha R_{\text{NW}}^2 I_0^3 (X_n(\omega) + iY_n(\omega)), \quad (65)$$

wobei $X_n(\omega)$ die phasengleiche und $Y_n(\omega)$ die um $\pi/2$ verschobene Transferfunktion ist [78]. Die dimensionslosen Transferfunktionen $\tilde{X}_n(\tilde{\omega})$ und $\tilde{Y}_n(\tilde{\omega})$ für freistehende Nanodrähte sind in der Tabelle 1 aufgelistet und können mit

$$X_n(\omega) = \frac{l_0}{12\lambda A} \tilde{X}_n(\tilde{\omega}), \quad Y_n(\omega) = \frac{l_0}{12\lambda A} \tilde{Y}_n(\tilde{\omega}) \quad \text{und} \quad \tilde{\omega} = \frac{\omega\tau_{\text{D}}}{10} \quad (66)$$

in $X_n(\omega)$ und $Y_n(\omega)$ transformiert werden. Hierbei ist τ_{D} die charakteristische Diffusionszeit, welche durch l_0 und die thermische Diffusivität κ mittels $\tau_{\text{D}} = l_0/\kappa$ bestimmt wird. Für $\omega \rightarrow 0$ gilt für die Wärmeleitfähigkeit der Ausdruck, welcher in Gleichung (64) gegeben ist. Der theoretische Verlauf von $\text{Re}(U_{n,\text{rms}}(\omega))$ und

$\text{Im}(U_{n,\text{rms}}(\omega))$ wird in Kapitel 9.3.4 gezeigt und in Bezug auf die Messwerte diskutiert.

Tabelle 1: Die dimensionslose phasengleiche Transferfunktion $\tilde{X}_n(\omega)$ und die phasenverschobene Transferfunktion $\tilde{Y}_n(\omega)$ sind für die erste bis dritte Harmonische gezeigt. Es gibt keine Spannungsoffsets (nullte Harmonische).

Harmonische	phasengleiche dimensionslose Transferfunktion $\tilde{X}_n(\omega)$	phasenverschobene dimensionslose Transferfunktion $\tilde{Y}_n(\omega)$
0	0	0
1	$\frac{6}{\alpha R_{\text{NW}} R_{\text{th}} I^2} + \frac{1}{2} + \frac{(1/4)}{1+4\tilde{\omega}^2}$	$-\frac{(1/2)\tilde{\omega}}{1+4\tilde{\omega}^2}$
2	0	0
3	$-\frac{1}{4} \frac{1}{1+4\tilde{\omega}^2}$	$\frac{1}{4} \frac{2\tilde{\omega}}{1+4\tilde{\omega}^2}$

5.4 Rauscharme Messungen mittels Lock-In-Verstärker

Lock-In-Verstärker werden zur Messung kleiner Wechselstromsignale verwendet. Mithilfe der *Lock-In*-Technik können Signale im Nanovoltbereich gemessen werden, auch wenn das eigentliche Messsignal von einem um mehrere Größenordnungen höheren Rauschhintergrund überdeckt ist [80]. Dies gelingt durch die phasensensitive Filterung unter Verwendung einer Referenz bekannter Frequenz und Phase. Hierdurch können Messsignale, welche von anderen Frequenzen herrühren, aussortiert und die eigentliche Messgröße gefiltert werden. Damit die *Lock-In*-Messung gelingt, wird das zu untersuchende System mit einer konstanten Frequenz angeregt, wobei der *Lock-In*-Verstärker die Reaktion des Systems inklusive des Rauschens aufnimmt. Für eine sinusförmige Anregung der Referenzfrequenz ν_r wird das Messsignal die Form $V_{\text{sig}} \sin(2\pi\nu_r t + \phi_{\text{sig}})$ aufweisen, wobei V_{sig} die Amplitude der Messgröße und ϕ_{sig} die Phase zwischen der Anregungsfrequenz und dem Messsignal darstellt. Der *Lock-In*-Verstärker erzeugt intern ein Sinussignal der bekannten Amplitude V_{lo} mit der Form $V_{\text{lo}} \sin(2\pi\nu_{\text{lo}} t + \phi_{\text{ref}})$, wobei ν_{lo} die Frequenz und ϕ_{ref} die Phase darstellt. Nach Multiplikation des Messsignals mit dem internen Sinussignal resultiert die phasensensitive Spannung [80]

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ps}} &= V_{\text{sig}} V_{\text{lo}} \sin(2\pi\nu_r t + \phi_{\text{sig}}) \sin(2\pi\nu_{\text{lo}} t + \phi_{\text{ref}}) \\
 &= \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_{\text{lo}} \cos(2\pi(\nu_r - \nu_{\text{lo}})t + \phi_{\text{sig}} - \phi_{\text{ref}}) \\
 &\quad - \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_{\text{lo}} \cos(2\pi(\nu_r + \nu_{\text{lo}})t + \phi_{\text{sig}} + \phi_{\text{ref}}).
 \end{aligned} \tag{67}$$

Die phasensensitive Spannung setzt sich aus zwei zeitabhängigen Anteilen zusammen, welche die Frequenzen $(\nu_r - \nu_{\text{lo}})$ und $(\nu_r + \nu_{\text{lo}})$ besitzen. Die Spannung V_{ps} wird nun zeitlich durch einen Tiefpassfilter gemittelt. Für den Fall, dass $\nu_r \neq \nu_{\text{lo}}$ ergibt diese Mittelung null. Dementsprechend werden alle Rauschsignale mit einer vom Messsi-

gnal abweichenden Frequenz herausgefiltert bzw. stark abgeschwächt. Entspricht die Frequenz des intern erzeugten Signals jedoch der Frequenz des Messsignals, vereinfacht sich die phasensensitive Spannung zu [80]

$$V_{\text{ps}} = \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_{\text{lo}} \cos(\phi_{\text{sig}} - \phi_{\text{ref}}). \quad (68)$$

Man erkennt, dass die phasensensitive Spannung zeitunabhängig und proportional zur Spannung des Signals ist. Weiterhin ist die Information über die Phasenlage $\phi = \phi_{\text{sig}} - \phi_{\text{ref}}$ enthalten. In einem einphasigen *Lock-In*-Verstärker kann nun V_{ps} durch Variation von ϕ_{ref} maximiert werden ($\cos(\phi) = 1$), sodass der Betrag des Messsignals durch V_{sig} aus V_{ps} ermittelt werden kann. Damit dies jedoch funktioniert, muss das vom *Lock-In*-Verstärker erzeugte Sinussignal der Referenzfrequenz entsprechen und darf zeitlich nicht in der Phase variieren. Das Sinussignal kann entweder aus dem externen Referenzsignal generiert oder direkt vom *Lock-In*-Verstärker genutzt werden, sofern dessen Funktionsgenerator für die Anregung des Systems verwendet wird. Unter Verwendung eines zweiten um $\frac{\pi}{2}$ verschobenen Referenzsignals kann die Phasenabhängigkeit unterbunden werden. Die Multiplikation des phasenverschobenen Signals der Form $V_{\text{lo}} \sin(2\pi\nu_{\text{lo}}t + \phi_{\text{ref}} + \frac{\pi}{2})$ ergibt die Spannung [80]

$$V_{\text{ps2}} = \frac{1}{2} V_{\text{sig}} V_{\text{lo}} \sin(\phi), \quad (69)$$

welche proportional zu $\sin(\phi)$ ist. Die beiden Größen [80]

$$X = V_{\text{sig}} \cos(\phi) \quad \text{und} \quad Y = V_{\text{sig}} \sin(\phi) \quad (70)$$

repräsentieren das Messsignal als Vektor. Hierbei stellt X das zum Referenzsignal phasengleiche Signal dar, da für $\phi = 0$ die Relationen $X = V_{\text{sig}}$ und $Y = 0$ gelten. Die Amplitude des Messsignals ergibt sich aus dem Betrag des Vektors entsprechend zu

$$V_{\text{sig}} = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (71)$$

und die Phasenverschiebung ϕ zwischen dem Mess- und dem Referenzsignal zu

$$\phi = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right). \quad (72)$$

5.5 Beschreibung der verwendeten Messgeräte

5.5.1 Lock-In-Verstärker SR830

Der *Lock-In*-Verstärker SR830 vereint die Komponenten zur phasensensitiven Spannungsmessung und die Erzeugung der Referenzspannung in einem Gerät. Es wird eine sinusförmige Wechselspannung im Frequenzbereich von 1 mHz bis 102,4 kHz und im

Spannungsbereich von 4 mV bis 5 V bereitgestellt, welche zugleich das Referenzsignal für die Messung darstellt [80]. Der SR830 kann Spannungen im Bereich von 2 nV bis 1 V messen, wobei die Integrationszeit zwischen 10 μ s und 30 ks gewählt werden kann. Die Steuerung des SR830 kann manuell oder über die GPIB-Computerschnittstelle erfolgen. Die Messwerte des phasengleichen und um $\pi/2$ verschobenen Signals können vom Display abgelesen bzw. über die Computerschnittstelle ausgelesen werden. Eine weitere Besonderheit des SR830 ist, dass dieser Signale mit ganzzahligen Vielfachen der Referenzfrequenz filtern und ausgeben kann [80]. Weiterhin wird ein Triggersignal der eingestellten Frequenz zur Verfügung gestellt, mit welchem mehrere *Lock-In*-Verstärker miteinander gekoppelt werden können und die simultane Messung von mehreren Harmonischen gelingt.

5.5.2 Deltamodesystem Keithley 6221/2182A

Das Deltamodesystem besteht aus der Messgerätekombination der präzisen Gleich- und Wechselstromquelle Keithley 6221 [81] und des rauscharmen Nanovoltmeters Keithley 2182A [82]. Das Keithley 6221 stellt Gleichströme im Bereich von 100 fA bis 105 mA bereit. Die Spannungsbegrenzung kann im Bereich von 0,1 V bis 105 V mit einer Schrittweite von 10 mV eingestellt werden [81]. Mit dem Deltamodesystem können Strom-Spannungskennlinien in Vierpunktkonfiguration aufgenommen werden, wobei beide Geräte über die serielle Schnittstelle und ein Triggerkabel kommunizieren. Hierbei misst das Nanovoltmeter Keithley 2182A Spannungen im Bereich von 1 nV bis 100 V, wobei der maximale Innenwiderstand mit mehr als 10 G Ω angegeben ist [82]. Somit eignet sich das Deltamodesystem sowohl für Messungen niederohmiger Proben als auch zur Messung der Seebeckspannung.

5.5.3 Keithley 2401

Das Keithley 2401 dient als Gleichstrom- bzw. Gleichspannungsquelle (10 pA-1 A und 1 μ V-20 V) und kann als Strom- oder Spannungsmessgerät oder als Ohmmeter konfiguriert werden [83]. Somit vereint es die Funktion eines Labornetzteils und eines Messgeräts und eignet sich zur Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien in Vierpunktkonfiguration. Das Gerät zeichnet sich durch einen großen einstellbaren Strom- und Spannungsbereich aus, sodass Widerstände im Bereich von 0,2 Ω bis 200 M Ω mit einer hohen Messgenauigkeit zwischen 0,06 % und 0,066 % je nach Widerstandsbereich gemessen werden können [83]. Die Steuerung erfolgt manuell oder über die GPIB-Computerschnittstelle. Für die automatisierte Zuschaltung von Messkonfigurationen wurden NI LabVIEW-Programme (National InstrumentsTM) zur Ansteuerung des Keithley 7001 Schaltsystems in Verbindung mit dem Keithley 2401 bzw. dem Deltamodesystem Keithley 6221/2182A entwickelt und im Anschluss an diese Arbeit erfolgreich an einzelnen Nanodrähten getestet. Die Messungen dieser Arbeit wurden manuell ohne Zuhilfenahme des Keithley 7001 durchgeführt.

6 Thermoelektrische Nanodraht-Charakterisierungsplattform (TNCP)

6.1 Aufbau der TNCP

Die hier verwendeten thermoelektrischen Nanodraht-Charakterisierungsplattformen (TNCPs) wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Woias am Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) von Herrn Dr. Z. Wang und Herrn Dr. M. Kröner entworfen und mittels Silizium (Si)-Mikrostrukturierung hergestellt. Die TNCP bietet die geometrischen und elektrischen Voraussetzungen, die für die kombinierte, vollständige thermoelektrische und strukturelle Charakterisierung einzelner Nanodrähte benötigt werden. Die TNCP misst $2,75\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, wie die zusammengesetzte Mikroskopaufnahme in Abb. 16 zeigt. Die maximale Höhe der TNCP beträgt $160\text{ }\mu\text{m}$. Im Inneren besitzt sie zwei symmetrische L-förmige durch einen Spalt getrennte Biegebalken. Die Höhe der Biegebalken beträgt etwa $20\text{ }\mu\text{m}$.

Die Oberfläche der TNCP ist mit einem 500 nm hohen isolierenden Feldoxid aus SiO_2 bedeckt. Darauf befinden sich lithografisch strukturierte Komponenten aus 10 nm hohem Titan (Ti) und 200 nm hohem Pt. Ein Querschnitt der Biegebalken

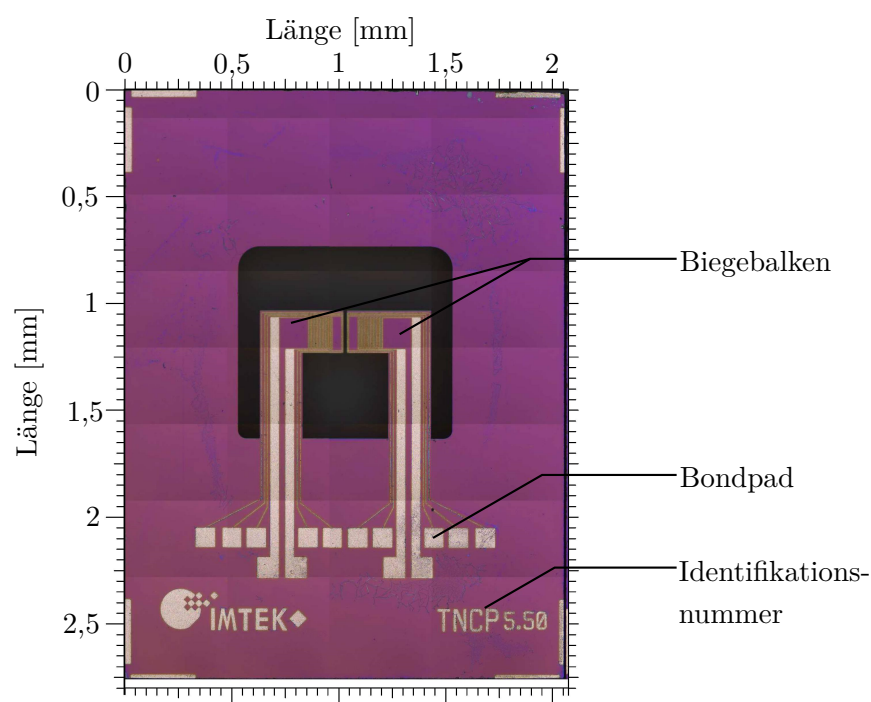


Abbildung 16: Zusammengesetzte lichtmikroskopische Aufnahme der TNCP (violett: SiO_2 -Feldoxid, grau: Pt-Leitungen).

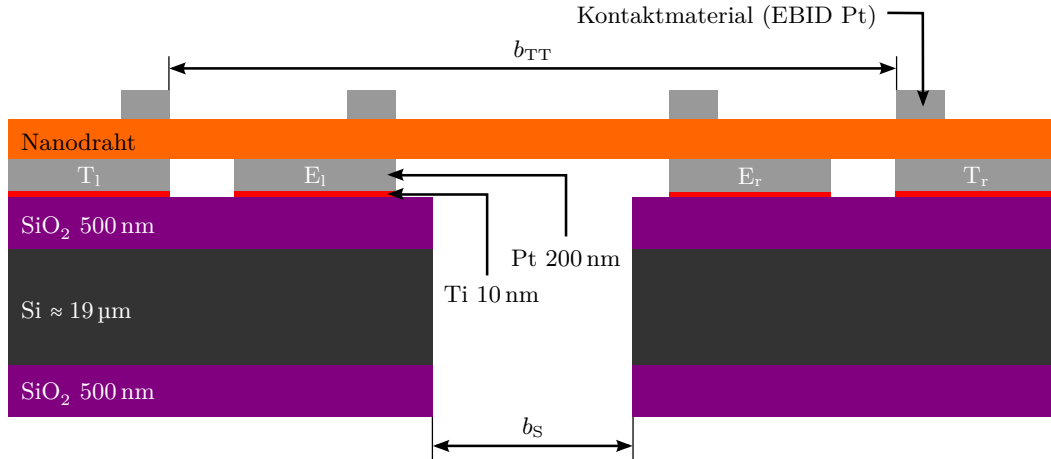


Abbildung 17: Schematischer Querschnitt der TNCP-Biegebalken.

ist in Abb. 17 gezeigt. Die Abb. 18 zeigt die elektrischen Komponenten, welche die Elektroden E_l und E_r , die Widerstandsthermometer T_l und T_r und die Mikroheizer H_l und H_r umfassen. Die Komponenten sind über die Zuleitungen mit 14 Bondpads verbunden, deren Abmessung $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.

Für die Untersuchung von Nanodrähten verschiedener Länge wurden die geometrische Anordnung der Elektroden am Spalt und die Spaltbreite zwischen den Biegebalken variiert. Die geometrischen Abmessungen der Biegebalken sind in der ersten Ziffer der Identifikationsnummer codiert. Die genaue Bedeutung ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Die letzten Ziffern der Identifikationsnummer geben Auskunft über die Position auf dem Ausgangswafer.

Damit ein Nanodraht thermoelektrisch und strukturell vermessen werden kann, muss dieser den Spalt zwischen den Biegebalken überbrücken und die Elektroden E_l , E_r , T_l

Tabelle 2: Minimale Nanodrahtlängen l_{\min} , die für die Charakterisierung auf der TNCP benötigt werden. Die erste Ziffer der Identifikationsnummer gibt die geometrische Abmessung der Elektroden und die Spaltbreite b_S der TNCP an.

Identifikationsnummer	l_{\min}	b_S
TNCP 1.xyz	$27\text{ }\mu\text{m}$	$11\text{ }\mu\text{m}$
TNCP 2.xyz	$23\text{ }\mu\text{m}$	$7\text{ }\mu\text{m}$
TNCP 3.xyz	$24\text{ }\mu\text{m}$	$7\text{ }\mu\text{m}$
TNCP 4.xyz	$20\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\mu\text{m}$
TNCP 5.xyz	$31\text{ }\mu\text{m}$	$16\text{ }\mu\text{m}$

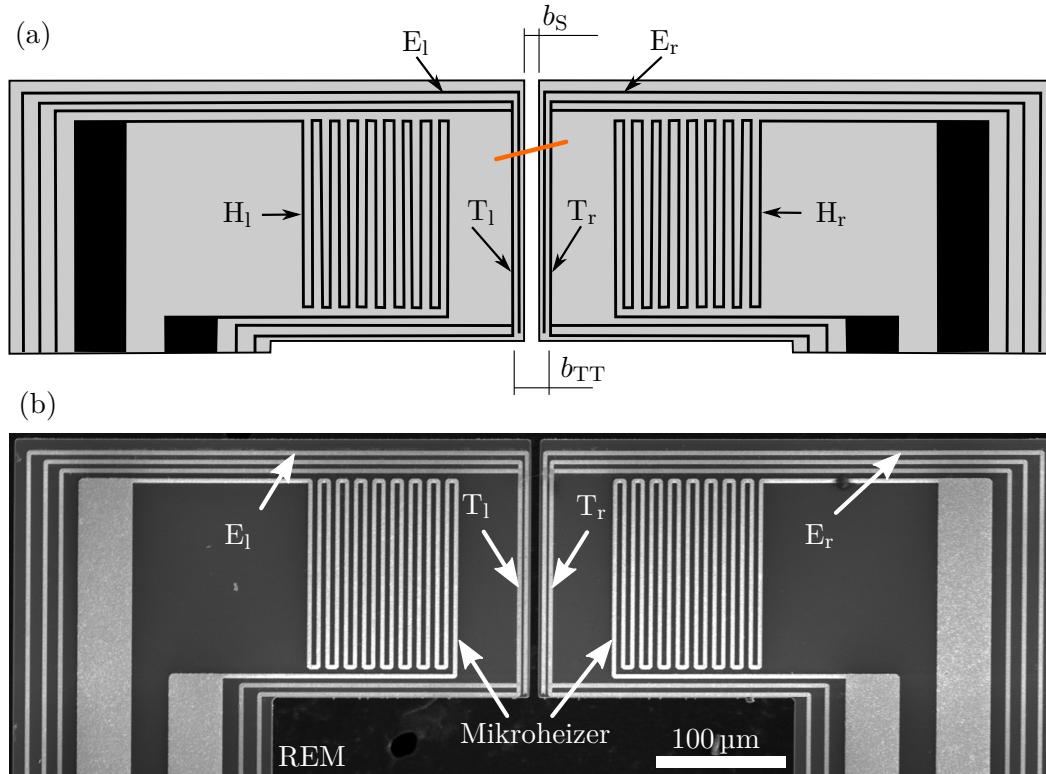


Abbildung 18: (a) Schematische Übersicht des elektrischen Aufbaus der TNCP-Biegebalken (grau: Feldoxid, schwarz: Pt-Leitungen, orange: Nanodraht). (b) REM-Aufnahme der TNCP-Biegebalken [84, 85].

und T_r berühren wie es beispielhaft in Abb. 18 gezeigt ist. Der Abstand b_{TT} zwischen den Elektroden T_l und T_r ist hierfür maßgeblich, wobei der Nanodraht für die spätere Kontaktierung mindestens mit einer Länge von $1\mu m$ auf den äußeren Elektroden aufliegen sollte. Hierfür benötigt der Nanodraht die Mindestlänge $l_{min} = b_{TT} + 2\mu m$, welche zusammen mit der Spaltbreite b_S für die vorhandenen TNCPs in der Tabelle 2 zusammengefasst ist. Die Breite der Elektroden misst etwa $3\mu m$, wobei sowohl der Abstand zwischen den Elektroden E_l und T_l als auch zwischen E_r und T_r zwischen $1,7\mu m$ und $3\mu m$ variiert.

6.2 Herstellung der TNCP

Die hier verwendeten TNCPs stellen bereits die zweite Generation dar. Im Vergleich zur ersten Generation wurden die Abmessungen an konventionelle TEM-Probenhalter angepasst und die Biegebalken robuster gestaltet. Die konzeptionellen Designentscheidungen, detaillierten Herstellungsparameter und -hinweise sind in der Dissertation von Wang [26] zu finden.

Das Ausgangsmaterial ist ein *Silicon on Insulator* (SOI)-Wafer mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Höhe von 401 μm . In einer Tiefe von etwa 20 μm hat dieser Wafer eine 1 μm dicke SiO_2 -Oxidschicht (*Buried Oxide*). Diese Schicht unterteilt den Wafer in den 20 μm dicken *Device-Layer* und den 380 μm dicken *Handle-Layer*. Die maximale Höhe der TNCPs wird durch die Höhe des *Handle-Layers* bestimmt, welcher für die TEM-Kompatibilität gedünnt werden muss. Da der Rand des Wafers im Gesamtprozess mehrfach eingespannt werden muss, soll dieser die ursprüngliche Dicke beibehalten.

Hierzu werden zunächst 300 nm SiO_2 durch nasse, thermische Oxidation und anschließend 110 nm Siliziumnitrid (Si_3N_4) durch Niederdruck-Chemische-Gasphasenabscheidung (CVD) bei 770 $^\circ\text{C}$ auf beide Seiten des Wafers gewachsen. Anschließend wird auf der Seite des *Handle-Layers* der Fotolack AZ[®] 1518 aufgebracht und ein Vollkreis mit einem Durchmesser von 80 mm belichtet. Nach der Entwicklung bedeckt der Fotolack den äußeren Rand des Wafers. Durch reaktives Ionenätzen wird die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Schicht im inneren Bereich entfernt und der Fotolack anschließend in Aceton gelöst. Die verbleibende $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Schicht dient als Maske zum Dünnen des inneren Bereiches. Dieser wird in einer 80 $^\circ\text{C}$ temperierten 30 %-igen Lösung aus Kaliumhydroxid (KOH) anisotrop auf etwa 200 μm gedünnt.

Auf dem so definierten Bereich können etwa 600 TNCPs parallel prozessiert werden. Die folgenden Prozessschritte sind in den Abb. 19, 20 und 21 an einer einzelnen TNCP dargestellt. Zunächst soll der *Handle-Layer* in einem inneren rechteckigen Bereich bis zur eingebrachten Oxidschicht entfernt werden, sodass sich im inneren Bereich ausschließlich der *Device-Layer* befindet. Dies ist wichtig, da aus dem *Device-Layer* später die Biegebalken hervorgehen sollen. Im äußeren Bereich bleibt der *Handle-Layer* als Rahmen bestehen und gibt der TNCP ihre Stabilität. Wie zuvor wird eine Schicht aus SiO_2 und Si_3N_4 gewachsen, welche als Maske zum anisotropen Ätzen des

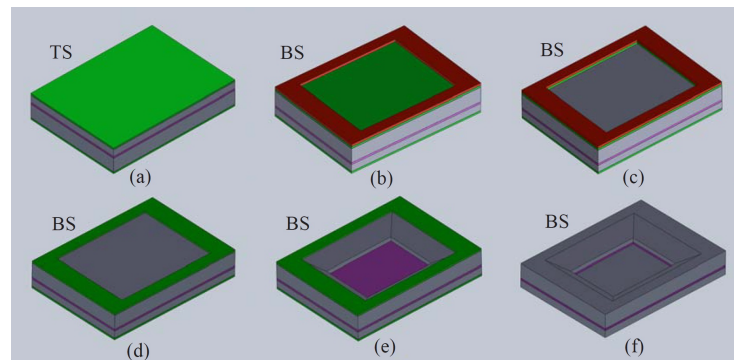


Abbildung 19: Prozessierung der TNCP zur Entfernung des *Handle-Layers* im zentralen Bereich (grau: Si, violett: SiO_2 , grün: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, rot: Fotolack). Die Abb. (a) zeigt die Oberseite (TS) der TNCP, wohingegen die Abb. (b) bis (f) die Unterseite (BS) der TNCP zeigen; aus [26].

Handle-Layers dienen wird (Abb. 19(a)). Per Fotolithographie wird ein rechteckiger Bereich definiert und entwickelt (Abb. 19(b)). Mittels reaktivem Ionenätzen wird die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Schicht (Abb. 19(c)) und anschließend der Fotolack im Sauerstoffplasma entfernt (Abb. 19(d)). Der so definierte Bereich wird in 30 %-igen KOH bei 80 °C für etwa 6,5 h gedünnt. Nach dieser Zeit beträgt die Dicke des *Handle-Layers* noch etwa 30 µm. Das restliche Si des *Handle-Layers* wird mit Tetramethylammonium Hydroxid (TMAH) geätzt, welches das SiO_2 im Gegensatz zum KOH nicht angreift. Somit wird das Si wohldefiniert bis zum SiO_2 entfernt (Abb. 19(e)). Anschließend werden die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ -Schichten auf beiden Seiten des Wafers in einem Bad aus Flusssäure (HF) entfernt (Abb. 19(f)). Mittig liegt nun ausschließlich der *Device-Layer* vor, welcher vom *Handle-Layer* gehalten wird. Da die gefertigten Strukturen bereits hier mechanisch sehr fragil sind, wird die Hochtemperaturprozessierung im Folgenden weitestgehend vermieden.

In den folgenden Schritten werden die elektrischen Komponenten erstellt. Bevor die metallischen Schichten aufgebracht werden können, muss der elektrisch leitende *Device-Layer* oxidiert werden. Bei einer Temperatur von 425 °C wird 500 nm SiO_2 durch thermische Oxidation bei niedriger Temperatur gewachsen. Nun wird die plane Seite der TNCP zuerst mit 10 nm Ti als Haftvermittler und anschließend mit 200 nm Pt besputtert (Abb. 20(g)). Per Fotolithographie unter Verwendung des Fotolacks AZ[®] 1505 werden nun Bereiche definiert, in denen die Metallschicht entfernt werden soll (Abb. 20(h)). Hinweise zum Aufbringen des Lacks und zur Belichtung der fragilen Wafer sind in Wang [26] zu finden. Die nicht bedeckten Bereiche der Ti/Pt-Schicht werden nun durch Ionenstrahlätzen entfernt. Darauf folgend wird der Fotolack im Sauerstoffplasma entfernt (Abb. 20(i)).

In den letzten Schritten werden die Biegebalken definiert und freigelegt. Hierzu wird Fotolack auf beide Seiten des Wafers aufgetragen und auf der Oberseite lithographisch strukturiert (Abb. 21(j)). Mittels reaktivem Ionenätzen wird nun das SiO_2 in den definierten Bereichen entfernt (Abb. 21(k)). Anschließend wird das Si des *Device-Layers* isotrop mit tiefem reaktiven Ionenätzen entfernt, um die Biegebalken zu formen (Abb. 21(l)). Zur Freilegung der Biegebalken wird das unten liegende SiO_2 mit reaktivem Ionenätzen entfernt (Abb. 21(m)). Nun wird der Fotolack im

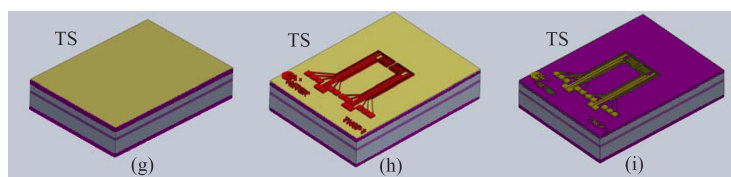


Abbildung 20: Prozessierung der TNCP zur Herstellung der elektrischen Komponenten (grau: Si, violett: SiO_2 , rot: Fotolack, gelb: Ti/Pt). Die Abb. (g) bis (i) zeigen die Oberseite (TS) der TNCP; aus [26] mit farblicher Korrektur.

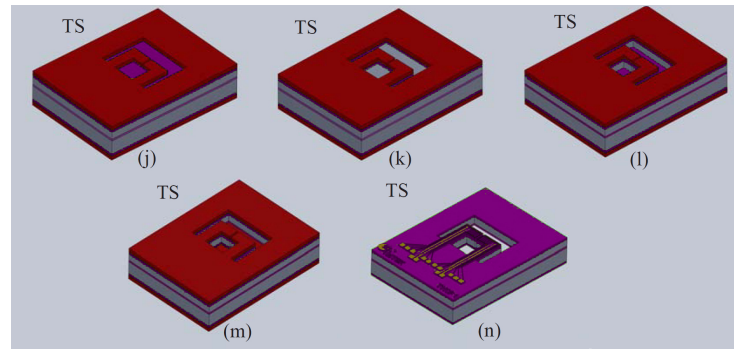


Abbildung 21: Prozessschritte zur Freilegung der Biegebalken (grau: Si, violett: SiO₂, rot: Fotolack, gelb: Ti/Pt). Die Abb. (j) bis (n) zeigen die Oberseite (TS) der TNCP; aus [26] mit farblicher Korrektur.

Sauerstoffplasma entfernt (Abb. 21(n)).

Der fertige Wafer wurde mit dem Fotolack AZ[®] 9260 auf einen Dummywafer geklebt und vollständig in diesen eingebettet. Dies dient zum Schutz der fragilen Strukturen beim anschließenden Sägeprozess, welcher die einzelnen TNCPs freistellt. Diese werden zum Schluss einzeln durch ein Aceton-, ein Isopropanol- und ein Wasserbad gezogen, um sie vom Fotolack und dem Dummywafer zu befreien. Auftretende Si-Partikel können durch kurzes Eintauchen in eine KOH-Lösung entfernt werden.

6.3 Vorbereitung der TNCP zur thermoelektrischen Messung

6.3.1 Mechanische und chemische Bearbeitung der TNCP

Die entsprechend Kapitel 6.2 hergestellten TNCPs wurden sowohl mit als auch ohne den schützenden Fotolack erhalten. Nachdem der Fotolack entfernt wurde, wurden die TNCPs unter dem Mikroskop gesichtet. Es stellte sich heraus, dass nicht jeder Spalt zwischen den Biegebalken der TNCPs vollständig geöffnet war. Ein nachträgliches Öffnen der Spalte wurde mittels Ätzen in einer ca. 50 %-igen KOH-Lösung bei 80 °C erreicht. Die benötigte Ätzdauer hing hierbei von der Dicke des zu entfernenden Materials ab und variierte zwischen 2 min und 8 min. Es ist zu beachten, dass die maximale Ätzdauer von 20 min nicht überschritten wird, da nach dieser Zeit das Feldoxid an den Rändern der Biegebalken sichtbar entfernt ist.

Weiterhin mussten die TNCPs an den TEM-Halter angepasst werden, welcher einen maximalen Probendurchmesser von 3 mm zulässt. Da die erhaltenen TNCPs in ihren Diagonalen etwa 3,4 mm messen, mussten deren Ecken entfernt werden. Hierzu haben sich Sägen mit einer Diamantdrahtsäge und Schleifen bewährt. Für den Sägeprozess wurden einzelne TNCPs mit doppelseitigem Kohlenstoffklebeband (Plano GmbH)

auf Aluminiumscheiben geklebt. Mit der Säge wurden die oberen Ecken unter leicht fließendem Wasser abgetrennt.

Zum Schleifen der TNCPs wurde zunächst Crystalbond™ auf einem Aluminiumteller bei etwa 150 °C verflüssigt. Auf das flüssige Harz wurde eine einzelne TNCP gegeben. Die TNCP wurde leicht in das Harz gedrückt, sodass dieses die Biegebalken umschloss und die Oberfläche vollständig bedeckte. Die TNCP wurde so positioniert, dass eine Ecke über den Rand des Aluminiumtellers stand. Der Teller wurde von der Heizplatte genommen. Nach Erkalten des Harzes war die Plattform für den Schleifprozess handhabbar und die fragilen Biegebalken waren geschützt. Nach dem Schleifprozess wurden überschüssige Si-Partikel mit Wasser weggespült. Durch erneutes Erwärmen des Harzes konnte die TNCP zur nächsten Ecke gedreht und diese abgeschliffen werden. Abschließend wurde das Crystalbond™ in Aceton gelöst und die TNCP in Isopropanol und Wasser gespült.

6.3.2 Befestigung und Bonden der TNCP

Die TNCPs wurden mit hochreinem Silberleitlack (SPI Supplies®) in *Chip-Carrier* (Firma Kyocera) geklebt. Hierbei wurde ein Si-Wafer als Abstandhalter genutzt. Die zusätzliche Erhöhung der TNCP wird für die Kontaktierung mittels elektronenstrahlinduzierter Deposition benötigt. Es ist darauf zu achten, dass der Silberleitlack sehr dünn und nur für den unteren Bereich der TNCP aufgetragen wird (siehe Abb. 22(b)). Weiterhin sollte die TNCP erst kurz vor der vollständigen Trocknung des Silberleitlacks auf diesen gegeben werden. Eine alternative Befestigung der TNCP mit Crystalbond™ führte zu Aufladungseffekten im REM, versagte bei 77 K und sollte daher nur bedingt in Betracht gezogen werden.

Die eingeklebten TNCPs wurden mithilfe eines halbautomatischen *Wedge Bonders* (TPT Wire Bonder GmbH & Co. KG) mit 25 µm Golddrähten mit dem *Chip-Carrier* verbunden. Beim Bonden sind Golddrähte gegenüber Aluminiumdrähten zu bevorzugen, da diese eine deutlich bessere Haftung gezeigt haben. Es ist anzumerken, dass die 90 µm × 90 µm großen Bondpads auf der TNCP Platz für einen einzelnen Bond bieten und das Bonden für einen relativ kleinen Bereich der Bondparameter zuverlässig funktioniert. Diese sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Parameter für das Bonden von der TNCP (1. Bond) auf den *Chip-Carrier* (2. Bond).

	1. Bond (TNCP)	2. Bond (<i>Chip-Carrier</i>)
Ultraschall (US) [mW]	300	300
Zeit [ms]	250	500
Kraft [µN]	250	300

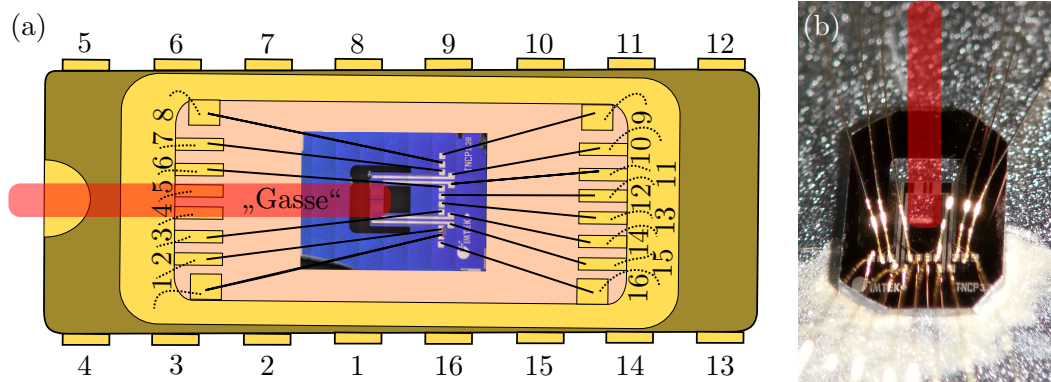


Abbildung 22: (a) Bondplan zum Verbinden der TNCP. Alle Kontakte sind während der Positionierung und Kontaktierung kurzgeschlossen und werden vor der elektrischen Messung geöffnet (gestrichelte Linien). (b) Lichtmikroskopische Aufnahme einer TNCP, deren Ecken durch Schleifen entfernt wurden. Man erkennt, dass der Silberleitlack (weißlich schimmernd) zur Befestigung nur im unteren Bereich und in geringer Menge verwendet wurde. In beiden Abb. ist die für die Positionierung des Nanodrahtes freizulassende „Gasse“ rot markiert.

Der verwendete Bondplan ist in Abb. 22(a) gezeigt. Da die Nanodrähte nach dem Bonden auf die TNCPs gelegt werden, ist eine „Gasse“ freizuhalten, wie es in den Abb. 22(a) und (b) gezeigt ist. Damit während der Positionierung und Kontaktierung keine Ströme über den Nanodraht fließen, wurden alle Kontakte kurzgeschlossen, indem von den Bondpads des *Chip-Carriers* auf dessen Rand gebondet wurde. Diese Bonds werden vor den elektrischen Messungen entfernt und sind in Abb. 22(a) als gestrichelte Linien dargestellt. Es hat sich als günstig erwiesen, die TNCP in der Reihenfolge 9, 16, 10, 11, 15, 14, 12, 13, 1, 2, 3, 8, 7, 6 zu bonden, wobei von der TNCP auf den *Chip-Carrier* gebondet wurde.

6.4 Positionierung von Nanodrähten

6.4.1 Positionierung mittels Dielektrophorese

Mittels Dielektrophorese (DEP) können suspendierte Nanodrähte und Partikel durch ein inhomogenes elektrisches Feld bewegt werden. Wenn ungeladene Partikel oder Nanodrähte einem elektrischen Feld \vec{E} ausgesetzt sind, werden diese polarisiert. Das so induzierte Dipolmoment eines Partikels wechselwirkt mit dem externen elektrischen Feld \vec{E} , sodass auf diesen die DEP-Kraft \vec{F}_{DEP} wirkt. Für einen zylindrischen

Nanodraht der Länge l_0 und des Durchmessers d ergibt sich

$$\vec{F}_{\text{DEP}} = \frac{l_0 \pi d^2}{8} \epsilon_m \text{Re}(K(\omega)) \cdot (\vec{\nabla} |\vec{E}|^2), \quad (73)$$

wobei $\epsilon_m = \epsilon_0 \epsilon_r$ die Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums (Wasser (0 °C): $\epsilon_r = 88$) und $K(\omega)$ der Clausius-Mossotti-Faktor ist [86]. Der Realteil von $K(\omega)$ ist durch

$$\text{Re}(K(\omega)) = \frac{\omega^2 \epsilon_{\text{NW}} \epsilon_m + \sigma_{\text{NW}} \sigma_m}{\omega^2 \epsilon_m^2 + \sigma_m^2} - 1 \quad (74)$$

gegeben [26]. In $\text{Re}(K(\omega))$ gehen die elektrischen Leitfähigkeiten des Nanodrahtes σ_{NW} und des umgebenen Mediums σ_m , die Dielektrizitätszahl des Nanodrahtes ϵ_{NW} und die Kreisfrequenz des Wechselfeldes ω ein. Man sieht, dass ω einen großen Einfluss auf $|\vec{F}_{\text{DEP}}|$ hat. Wenn $\omega \rightarrow \infty$ wird $|\vec{F}_{\text{DEP}}|$ von ϵ_{NW} und ϵ_m dominiert. Für kleine Frequenzen dominieren hingegen die Leitfähigkeiten in $\text{Re}(K(\omega))$. Die DEP-Kraft führt zu einer Translation der Nanodrähte. Im Allgemeinen spricht man von positiver DEP, wenn der Partikel in Bereiche hoher Feldstärken bewegt wird, und von negativer DEP, wenn der Partikel in Bereiche niedriger Feldstärken bewegt wird. Zusätzlich wird ein Drehmoment auf die Nanodrähte ausgeübt, sodass diese sich entlang der elektrischen Feldlinien ausrichten [87].

Bei der Positionierung mittels DEP werden in einer Lösung suspendierte Nanodrähte auf ein Substrat gegeben, auf dem sich Elektroden befinden, welche zur Erzeugung des elektrischen Feldes dienen. Die Positionierung der Nanodrähte hängt im Wesentlichen von der Amplitude der verwendeten Spannung, deren Frequenz und der Form der Elektroden ab und wurde von Wang [26] ausführlich dargestellt. Zur lateralen Positionierung soll mittels negativer DEP ein einzelner Nanodraht in den Bereich der niedrigsten Feldstärke gedrückt werden, welcher sich am höchsten Punkt am Rand des Tropfens befindet. Wenn ein Nanodraht in diesem Punkt gefangen ist, ist seine Position und Ausrichtung nach dem Verdampfen des Tropfens fest bestimmt.

Die Feldverteilung für einen Wassertropfen auf der TNCP wurde mit COMSOL Multiphysics[®] simuliert. Der quadrierte Betrag der Feldstärke $|\vec{E}|^2$ ist in Abb. 23 für eine angelegte Spannung von 4 V anhand der Farbverteilung dargestellt. Bereiche der gleichen Feldstärke sind durch weiße Isolinien gezeigt. Die Richtung des Gradientenfeldes $\vec{\nabla} |\vec{E}|^2$ ist anhand der schwarzen Linien dargestellt. Der Nanodraht wird sich je nach Vorzeichen der Gleichung (73) entlang der schwarzen Linien entweder von den Elektroden weg oder zu den Elektroden hin bewegen. Das Vorzeichen der Gleichung (73) kann durch die Frequenz ω des Wechselfeldes verändert werden. Die Abb. 23 zeigt, dass der Nanodraht im Falle der negativen DEP innerhalb eines großen Bereiches an den Rand des Tropfens gedrückt wird. Über einen weiten Bereich im Zentrum des Tropfens erfolgt die Kraftkomponente entlang der y -Richtung, welche im Vergleich zur x -Richtung dominiert. Das heißt, dass der Nanodraht stets eine Kraft nach oben erfährt und somit in den höchsten Punkt des Tropfens gedrückt wird. In Abb. 23 sieht man weiterhin, dass Nanodrähte, die sich zu Beginn der

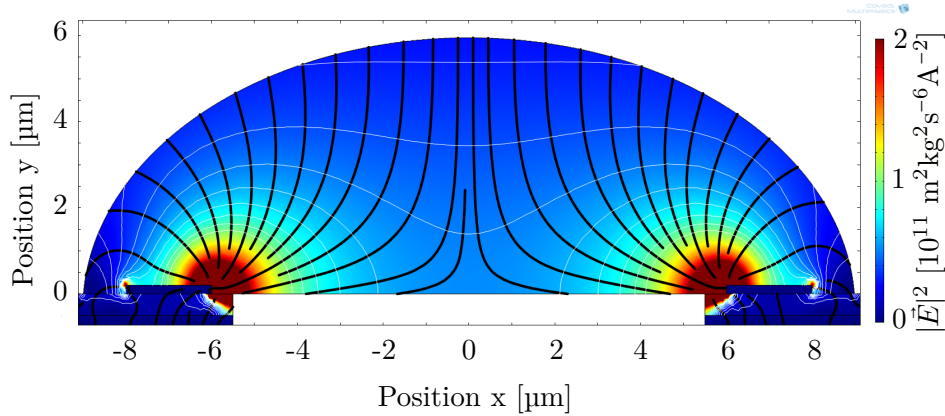


Abbildung 23: Gezeigt ist der quadrierte Betrag des elektrischen Feldes $|\vec{E}|^2$ innerhalb eines Wassertropfens, wenn an einer der Elektroden ein Potential von 4 V angelegt wird. Die weißen Linien sind Isolinien von $|\vec{E}|^2$. Die schwarzen Linien zeigen die Richtung des Gradientenfeldes $\vec{\nabla}|\vec{E}|^2$ und somit die Richtung der Kraft, die auf einen Nanodraht wirkt.

DEP leicht oberhalb der Elektroden befinden, auch an den Rand des Tropfens, jedoch anschließend in Richtung des Substrats verschoben werden. Mithilfe der Simulationen kann die DEP-Kraft während der Verdunstung untersucht werden. Man findet, dass der in Abb. 23 gezeigte Gradient mit abnehmender Höhe des Wassertropfens erhalten bleibt.

Die Positionierung mittels DEP kann als berührungslose Methode mit recht einfachen Mitteln umgesetzt werden. Sie bedarf jedoch einer langen Parameterstudie, die für das jeweilige Material und auch das spezifische Probensystem durchgeführt werden muss, da Material- und Geometrieparameter in \vec{F}_{DEP} eingehen. Weiterhin befinden sich meist mehrere Nanodrähte in einem einzelnen Tropfen, sodass sich mehrere Nanodrähte auf einem Substrat befinden können, nachdem der Tropfen verdampft ist. Diese falsch platzierten Nanodrähte können zu unerwünschten elektrischen Kurzschlüssen auf einer Messplattform führen. Aus diesen Gründen wurde ein weiterer Ansatz zur Positionierung eines einzelnen Nanodrahtes gewählt, welcher im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

6.4.2 Positionierung mittels direktem mechanischen Transfers

Zur Vermeidung der Nachteile, die sich aus der Positionierung mittels DEP ergeben, wurde für diese Arbeit eine mechanische Transfermöglichkeit für einzelne Nanodrähte aufgebaut, welche sich an der Arbeit von Flöhr *et al.* [88] orientiert. Der Aufbau besteht aus einem Lichtmikroskop (PLu neox, Sensofar®) und einem Drei-Achsen-Manipulator (MBT616D/M, Thorlabs GmbH). An letzterem befindet sich ein Arm

(Artikel 100715, Cascade Microtech GmbH) mit mehreren Freiheitsgraden in der Bewegung, an dessen Ende eine Manipulatorspitze eingespannt werden kann. Der Manipulator befindet sich auf einem Aluminiumblock, welcher zusammen mit dem Mikroskop auf einem schwingungsgedämpften Tisch aufgebaut ist. Zur Manipulation einzelner Nanodrähte im Sichtfeld des Mikroskops wird ein Objektiv mit einer möglichst großen Vergrößerung ($\geq 100\times$) und einem großen Arbeitsabstand ($\geq 5\text{ mm}$) benötigt. Das Objektiv (MUE30901, Nikon) erfüllt diese Anforderungen. Der Aufbau ist in Abb. 24 gezeigt.

Für die Positionierung werden außerdem sehr feine Spitzen benötigt, die selbst hergestellt werden können. Hierzu wird zunächst eine Wolframspitze in eine Indiumschmelze getaucht, welche sich auf einer 230°C temperierten Heizplatte befindet. Mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 mm s^{-1} [88] wird die Wolframspitze frei Hand oder mithilfe eines Lineartisches aus der Schmelze gezogen. Hierbei entstehen Indiumspitzen, welche einige Millimeter lang sind und einen Durchmesser von etwa 300 nm haben. Die Spitzenformen sind reproduzierbar herstellbar und hängen von der Temperatur der Schmelze und der Zuggeschwindigkeit ab [88].

Beim Einbau dieser Spitzen an den Manipulatorarm ist darauf zu achten, dass die verwendete Spitze tendenziell nach unten zeigt. Unter dem Mikroskop können mithilfe der Indiumspitze einzelne Nanodrähte aufgenommen und an beliebiger Position abgelegt werden. Nanodrähte, welche senkrecht auf einem Substrat stehen, erscheinen als dunkle Punkte im Mikroskop und können direkt mit der Indiumspitze angefahren und abgebrochen werden. Die Nanodrähte bleiben hierbei aufgrund von Oberflächenkräften an der Indiumspitze kleben. Sofern die Nanodrähte in Lösung vorliegen, können einzelne Tropfen auf strukturierte Substrate mit Gräben gegeben werden. Nachdem die Tropfen verdampft sind, sind die Nanodrähte zufällig auf dem Substrat verteilt, wobei einige die Gräben überbrücken. Zur Aufnahme eines Nanodrahtes wird die Spitze im Graben unter diesem platziert und nach oben

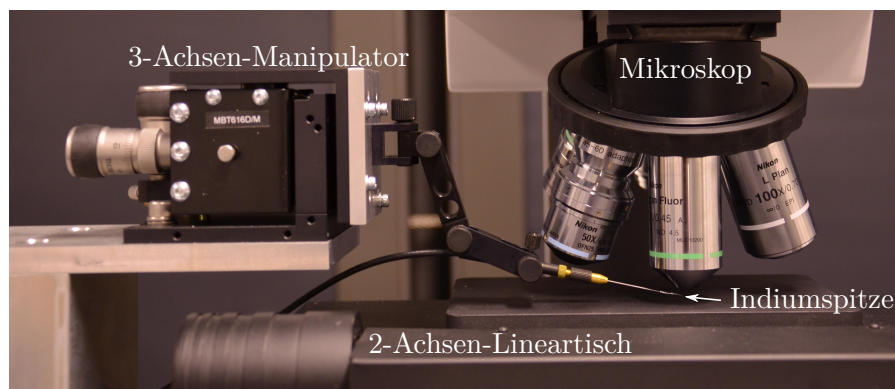


Abbildung 24: Gezeigt ist der Aufbau für die Nanodrahtpositionierung mit einem Drei-Achsen-Manipulator und dem Mikroskop.

bewegt. Die Ablage auf einer Grabenstruktur erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Hierbei wird die Spitze schrittweise an die Zielposition auf dem Substrat herangefahren, wobei der Fokus des Mikroskops nachjustiert wird. Die geringe Tiefenschärfe des Objektivs ermöglicht eine genaue Abschätzung des Abstandes zwischen dem Nanodraht und dem Substrat. Bei grabenförmigen Substraten kann diese Prozedur für eine Nachjustierung wiederholt werden. Die Genauigkeit der Positionierung für $2\text{ }\mu\text{m}$ lange Nanodrähte ist in Flöhr *et al.* [88] mit $(\Delta x, \Delta y) = (0,6\text{ }\mu\text{m}, 0,9\text{ }\mu\text{m})$ und $\Delta\alpha = 9^\circ$ angegeben, wobei $(\Delta x, \Delta y)$ und $\Delta\alpha$ die Translation und die Rotation in Bezug auf die angestrebte Position angeben. Für lange Nanodrähte kann der Fehler in der Rotation insbesondere durch die Möglichkeit der wiederholten Positionierung deutlich verringert werden, sodass Nanodrähte nahezu senkrecht zu bestehenden Leiterbahnen ausgerichtet werden können.

Es ist darauf zu achten, dass die Spitze, die Probe und der Experimentator geerdet sind. Insbesondere können elektrostatische Aufladungen zu einem frühzeitigen Verlust des Nanodrahtes in Substratnähe führen. Weiterhin ist anzumerken, dass Indium ein sehr weiches Metall mit einem geringen Schmelzpunkt ist. Um eine Kontaminierung, welche zu einer Dotierung führen könnte, gering zu halten, sollte die Verweildauer an der Indiumspitze möglichst kurz gehalten werden. Wenn es die Länge des Nanodrahtes zulässt, sollte dieser möglichst außerhalb des späteren Spannungsabgriffes mit der Indiumspitze berührt werden. Alternativ könnten Spitzen aus Glas oder Wolfram verwendet werden.

Der Aufbau wurde weiterhin dahingehend erweitert, dass elektrische Messungen während der Positionierung unter Beobachtung des Nanodrahtes durchgeführt werden konnten. Dies ermöglichte es, Fehlerquellen, die zur Zerstörung des Nanodrahtes führten, zu finden und systematisch zu unterbinden. Hierzu gehören insbesondere Schaltvorgänge bei Geräteinitialisierungen und die Änderung des Versuchsaufbaus für einen nicht kurzgeschlossenen Nanodraht. Der Verlust von Nanodrähten durch das Einschalten und Einstecken im Labor befindlicher Geräte wird vermutet, konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

6.5 Kontaktierung von Nanodrähten mittels elektronenstrahlinduzierter Deposition

Die elektronenstrahlinduzierte Deposition (EBID) ist eine Technik, welche auf der lokalen Dissoziation von Präkursoren durch einen fokussierten Elektronenstrahl basiert [89]. Für metallorganische Präkursoren können hiermit metallische Kontakte auf einer Skala von wenigen Nanometern erzeugt werden. Zur Herstellung elektrischer Kontakte werden gewöhnlich Präkursoren auf Platin- und Wolframbasis verwendet. Für die platinbasierten Kontakte wird entweder $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{CpCH}_3)$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{PtCp}$ benutzt. Beide sind bei Raumtemperatur fest und werden für die EBID erwärmt und in die Gasphase gebracht. Die gasförmigen Präkursoren werden durch

ein Gasinjektionssystem (GIS), welches sich in der Nähe des Substrates befinden muss, bereitgestellt. Die Gasmoleküle adsorbieren zunächst an die Oberfläche des Substrates. An den Stellen, an denen der fokussierte Elektronenstrahl das Substrat trifft, werden die Präkursormoleküle dissoziiert und erzeugen das Deponat. Die EBID zeichnet sich sowohl durch die Flexibilität der zu schreibenden Formen als auch durch deren örtliche Auflösung besonders aus [90]. Weiterhin können dreidimensionale Strukturen wie Nanosäulen erzeugt werden. Die laterale Auflösung der EBID-Strukturen ist im Normalfall kleiner als 100 nm. Bei sehr guter Fokussierung und sehr kleinen Strömen können Strukturen von 30 nm Größe erzeugt werden [89].

Im Gegensatz zur verwandten Methode der fokussierten Ionenstrahlinduzierten Deposition ist die EBID für die Kontaktierung von Nanodrähten zu bevorzugen. Zum einen können hochenergetische Ionen zu strukturellen (zum Beispiel Amorphisierung) und chemischen (zum Beispiel Ionenimplantation) Veränderungen der zu untersuchenden Probe führen. Weiterhin kann es durch das Ionenbombardement zu einem Materialabtrag kommen, wenn der Gasfluss oder die Diffusion der Gasmoleküle auf der Oberfläche zu gering ist. Im Falle der EBID reicht der Impuls der Elektronen für einen Materialabtrag nicht aus. Demnach kann bei geringen Gasflüssen und im Vergleich zu Ionen mit höheren Strömen gearbeitet werden.

Die EBID geht mit einem Nebeneffekt einher, welcher sich als *Halo* bezeichnet. Hierbei kommt es zu einer Deposition von Material um das eigentliche Hauptdeponat. Insbesondere bei der Erzeugung elektrischer Kontakte von Nanostrukturen ist der *Halo* soweit zu reduzieren, dass er kleiner als der Kontaktabstand ist, da er sonst zu unerwünschten Kurzschlüssen führen kann. Die Herkunft des *Halos* ist durch gestreute Elektronen zu erklären, deren Energie groß genug ist, um den Präkursor zu dissoziieren. Die Elektronenstreuung kann sowohl im Deponat selbst als auch durch die Wechselwirkung mit anderen Elektronen des Primärstrahls auftreten. Zur Minimierung des *Halos* ist die EBID demnach bei kleinen Strömen und kleinen Spannungen durchzuführen. Weiterhin sollten die Größe und Höhe des Hauptdeponats so gering wie möglich gewählt werden. Sofern dies gelingt, kann die Nanostruktur in ihrer Ursprungsform ohne Kontakt zu weiteren Chemikalien, wie beispielsweise Fotolack während der Lithographie, kontaktiert werden. Es wurde gezeigt, dass mittels EBID ohmsche Kontakte zu Bi_2Te_3 -Nanodrähten hergestellt werden können [15, 16]. Weiterhin konnten mittels einer Kombination aus dem Abtrag mit einem fokussierten Ionenstrahl und EBID Bi-Nanodrähte mit einer dicken Oxidhülle kontaktiert werden [91].

Obwohl das REM sowohl die Möglichkeit der Abbildung der Nanostruktur als auch der geschriebenen Kontakte bietet, sollte der zentrale Bereich des Nanodrahtes vor den elektrischen Messungen nicht bzw. möglichst wenig abgebildet werden. Insbesondere in Verbindung mit adsorbierten Restmolekülen des EBID-Prozesses könnte es sonst zur Deposition auf dem Nanodraht kommen. Auch im Vorfeld der EBID-Kontaktierung sollte die Abbildung der Nanostruktur vermieden werden, da durch vorhandene Restgase Kohlenstoff (C) deponiert werden kann. Zur Vermei-

derung der Abbildung des zentralen Bereiches wird der Elektronenstrahl ohne den Nanodraht im Sichtfeld fokussiert. Anschließend können die Enden des Nanodrahtes angesteuert werden, wobei man sich an vorhandenen Elektroden orientieren kann. Zur Ausrichtung des zu schreibenden Musters über den Nanodraht und zur Kontrolle des Deponats sind Aufnahmen an den Nanodrahtenden durchzuführen. Da eine einmalige Abrasterung zur Positionierung des EBID-Musters genügt, sollte die kontinuierliche Abrasterung des Nanodrahtes nach dessen Aufnahme umgehend unterbrochen werden, um die Elektronendosis zu minimieren.

Im Nova 600 NanoLab (FEI) wird die EBID bei einem um 52° gekippten Probentisch durchgeführt, sodass der vom seitlich eingeführten GIS eingeleitete Präkursorfluss das Substrat optimal trifft. Hierfür ist weiterhin ein Arbeitsabstand – in der Steuerungssoftware des Nova 600 NanoLab (FEI) als WD (*working distance*) bezeichnet – von etwa 8 mm erforderlich. Die EBID an einer gebondeten TNCP, welche im *Chip-Carrier* versenkt ist, stellt eine besondere Herausforderung dar, da das GIS nicht an den Rand des *Chip-Carriers* stoßen darf und der oben genannte Arbeitsabstand eingehalten werden sollte. Zur Justierung des *Chip-Carriers* wird der höchste Punkt des Außenbereichs des *Chip-Carriers* auf einen Arbeitsabstand von 11 mm gesetzt. Anschließend wird die Verkippung auf 52° durchgeführt und danach der Arbeitsabstand auf 8 mm verringert. Der Präkursor wird erwärmt und das GIS an die TNCP herangefahren. Nun wird der Elektronenstrahl in der Nähe des Nanodrahtes fokussiert, ohne diesen jedoch abzubilden. Der Nanodraht wird wie oben beschrieben angesteuert, wobei die kontinuierliche Abbildung mit Erreichen des Nanodrahtes unterbrochen wird. Die für die EBID gewählten Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Von der Steuerungssoftware wird aus den Angaben automatisch die Prozesszeit für die Deposition berechnet, welche hier 293 s pro Kontakt beträgt. Es ist anzumerken, dass die angegebene Höhe z proportional zur Prozesszeit ist und das Deponat die Höhe von $70\text{ }\mu\text{m}$ nicht erreicht. Der Wert für z wurde empirisch bestimmt und so gewählt, dass der Nanodraht vollständig bedeckt wird. Während der gesamten Kontaktierung wurden Aufnahmen des zentralen Bereichs des Nanodrahts vermieden.

Tabelle 4: Die Tabelle fasst die in der Software einzustellenden EBID-Parameter zusammen.

Parameter	Wert
Beschleunigungsspannung	10 kV
Probenstrom	2,1 nA
<i>Application</i>	<i>Pt ebeam structure, rectangle</i>
<i>Dwell time</i>	1 μs
<i>Pitch x/Pitch y</i>	42,7 nm
<i>x</i>	400 nm
<i>y</i>	1 μm
<i>z</i>	70 μm

7 Charakterisierung und Kalibrierung der TNCP

7.1 Temperaturabhängige Charakterisierung der Leitungswiderstände

Vor der Untersuchung einzelner Nanodrähte auf der TNCP wurde diese hinsichtlich ihrer elektrischen und thermischen Eigenschaften in He-Atmosphäre in einem Flusskryostat bei der Badtemperatur T_B untersucht. Im Temperaturbereich von 4,2 K bis 310 K wurden der Zweipunktwiderstand R_{H_1} des Heizers H_1 und der Vierpunkt-widerstand R_{T_1} des Thermometers T_1 mit Gleichstrom gemessen. Die Abb. 25 und 26 zeigen die gemessenen Werte für R_{H_1} und R_{T_1} .

Die Widerstände der Pt-Leitungen von H_1 und T_1 zeigen metallisches Verhalten. Die gemessenen Widerstände wurden mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz (siehe Kapitel 2.6) angepasst, wobei R_0 , R_{e-ph} und Θ_D als freie Parameter gewählt wurden. Die Anpassungen sind in den Abb. 25 und 26 als rote Kurven dargestellt. Weiterhin sind die relativen Abweichungen vom Bloch-Grüneisen-Gesetz gezeigt. Für $T_B > 125$ K beträgt die relative Abweichung etwa 1 %, sodass die Anpassung den gemessenen Werten entspricht. Innerhalb von $25 \text{ K} < T_B < 125 \text{ K}$ beträgt die maximale Abweichung etwa 1,5 %. Mithilfe des gemessenen Widerstandsverlaufs kann

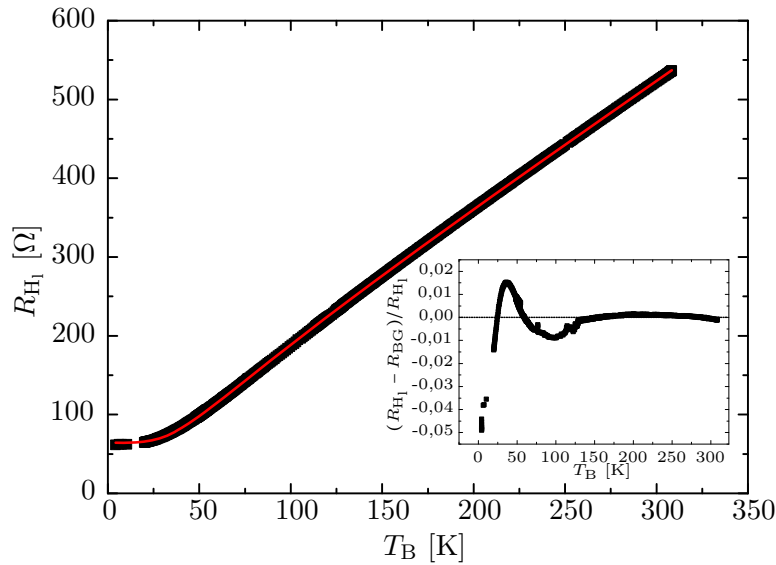


Abbildung 25: Der Widerstand R_{H_1} des Heizers H_1 ist als Funktion der Badtemperatur T_B gezeigt. Die rote Kurve stellt den angepassten Widerstand nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz dar. Im inneren Graphen ist die relative Abweichung zwischen der Anpassung und den Messwerten gezeigt.

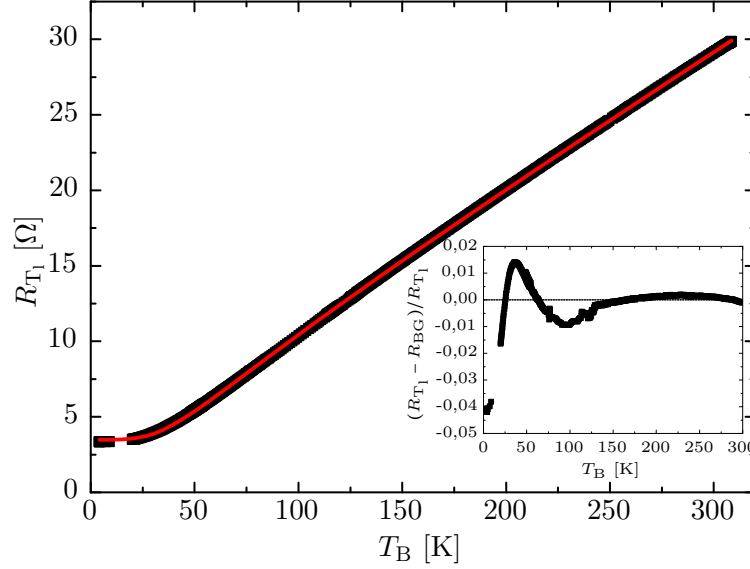


Abbildung 26: Der Widerstand R_{T_1} des Thermometers T_1 ist als Funktion der Badtemperatur T_B gezeigt. Die rote Kurve stellt den angepassten Widerstand R_{BG} nach dem Bloch-Grüneisen-Gesetz dar. Der innere Graph zeigt die relative Abweichung zwischen der Anpassung und den Messwerten.

die Temperaturänderung des Thermometers mittels

$$\Delta \hat{T} = \left(\frac{\partial R_{T_1}}{\partial T_B} \right)^{-1} \Delta R_{T_1} \quad (75)$$

bestimmt werden. Da der Thermometerwiderstand für $T_B < 25$ K in den Restwiderstand R_0 übergeht, sind die Widerstandsänderungen der Thermometer sehr klein, sodass eine genaue Temperaturbestimmung zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten möglicherweise nicht gewährleistet ist.

7.2 Bestimmung der Temperaturgradienten und thermischen Eigenschaften der TNCP

In Hinblick auf die Bestimmung des Seebeckkoeffizienten S wurden die Widerstandsänderungen ΔR_{T_1} und ΔR_{T_r} der Thermometer T_1 und T_r als Funktion der Heizleistung P_{H_1} und T_B gemessen. Mit den zugehörigen temperaturabhängigen Widerständen $R_{T_1}(T_B)$ und $R_{T_r}(T_B)$ können mit ΔR_{T_1} und ΔR_{T_r} entsprechend der Gleichung (75) die Temperaturerhöhungen $\Delta \hat{T}_1$ und $\Delta \hat{T}_r$ an den Spitzen der Biegebalken bestimmt werden. Im inneren Graphen der Abb. 27 ist $\Delta \hat{T}_1$ als Funktion von P_{H_1} für verschiedene T_B gezeigt. Man sieht, dass die Temperaturerhöhung

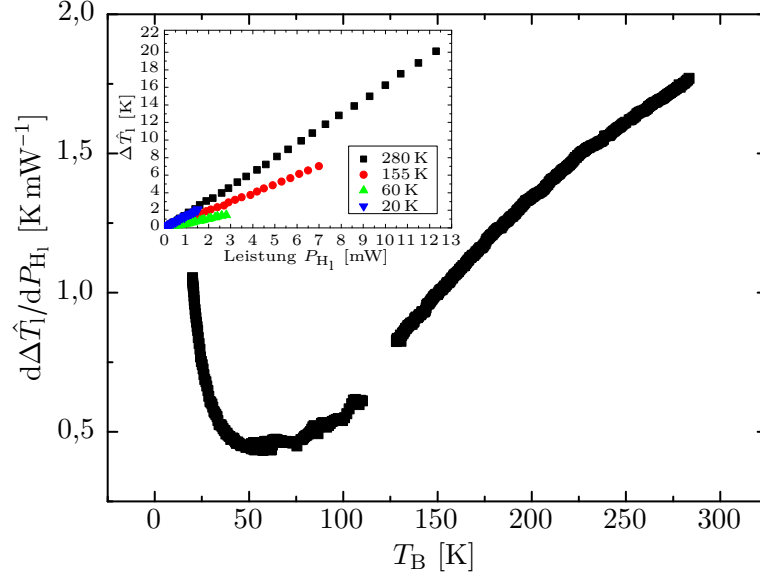


Abbildung 27: Der Wärmewiderstand $d\Delta\hat{T}_l/dP_{H_1}$ des TNCP-Biegebalkens ist als Funktion von T_B gezeigt. Im inneren Graphen sind Temperaturerhöhungen $\Delta\hat{T}_l$ als Funktion von P_{H_1} gezeigt.

linear mit der Heizleistung zusammenhängt. Der temperaturabhängige Anstieg $d\Delta\hat{T}_l/dP_{H_1}(T_B)$ dieser Linearen ist in Abb. 27 als Funktion von T_B gezeigt und stellt den Wärmewiderstand zwischen dem Heizer und dem Thermometer dar.

Mit sinkender Temperatur nimmt der Wärmewiderstand ab und durchläuft ein Minimum bei $T_B = 50$ K. Dies bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeit des Biegebalkens mit fallendem T_B zunimmt, ein Maximum bei etwa 50 K durchläuft und anschließend wieder abnimmt. Qualitativ stimmt dieses Verhalten mit der Wärmeleitfähigkeit von Si überein [92], sodass der Hauptteil der Wärme über die 20 μm dicke Si-Schicht geleitet wird.

Die Abb. 28 zeigt die gemessenen Temperaturerhöhungen des linken und rechten Biegebalkens pro Leistung des Heizers H_1 als Funktion von T_B . Man sieht, dass die Temperatur auf dem nicht geheizten Biegebalken ebenfalls ansteigt. Die Temperaturdifferenz δT , welche zur Bestimmung von S benötigt wird, ergibt sich aus $\delta T = \Delta\hat{T}_l - \Delta\hat{T}_r$. Für eine gegebene Heizleistung P_{H_1} kann δT bei T_B mit

$$\delta T = \left(\frac{d\hat{T}_l}{dP_{H_1}}(T_B) - \frac{d\hat{T}_r}{dP_{H_1}}(T_B) \right) P_{H_1} \quad (76)$$

bestimmt werden. Da die Widerstände der Elektroden und die Dicke der Biegebalken variieren können, müssen die Kalibrierung der Thermometer und die Bestimmung des Wärmewiderstandes für jede TNCP durchgeführt werden.

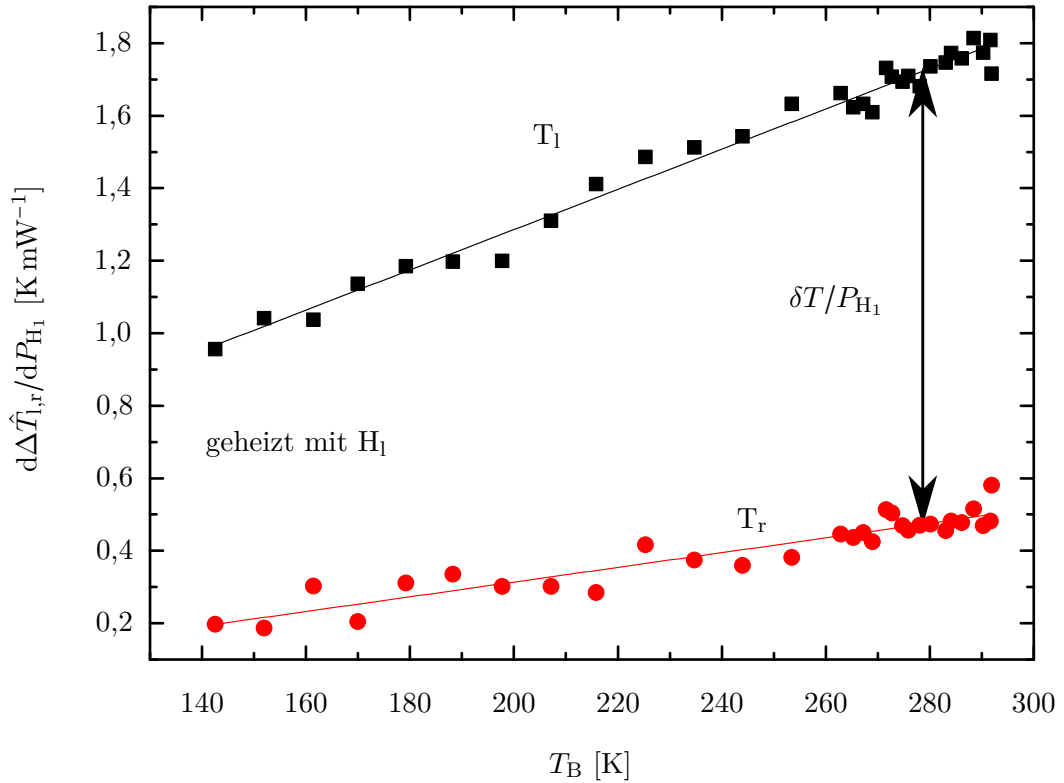


Abbildung 28: Der Graph stellt die Temperaturerhöhung pro Leistung beider Biegebalken für einseitiges Heizen mit H_1 dar. Der Temperaturunterschied zwischen den Biegebalken ist δT und ergibt sich nach Gleichung (76).

7.3 Thermomechanische Eigenschaften der TNCP

Zusätzlich zu den Temperaturerhöhungen wurden die thermomechanischen Eigenschaften der Biegebalken untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich die Biegebalken bei ihrer Erwärmung nach unten biegen. Dies könnte zustande kommen, wenn das Feldoxid auf der Ober- und Unterseite der TNCP unsymmetrisch gewachsen ist. In Abb. 29 ist die Amplitude der Biegung Δs , welche mittels konfokaler Mikroskopie bestimmt wurde, als Funktion der Heizleistung P_{H1} dargestellt. Bei einer Heizleistung von $P_{H1} = 26,5$ mW konnte eine Amplitude von $\Delta s = 0,2$ μ m gemessen werden. Ab dieser Leistung steigt Δs linear mit der Leistung P_{H1} an. Sofern ein Nanodraht mit Kontakten auf beiden Biegebalken befestigt wurde, führt eine Verbiegung dieser zu einer Zugspannung im Nanodraht. Die relative Längenänderung $\Delta l/l_0 = (1/l_0)\sqrt{\Delta s^2 + l_0^2} - l_0$, die ein Nanodraht durch die Verbiegung erfährt, wurde beispielhaft für eine Ausgangslänge von $l_0 = 12$ μ m im inneren Graphen der Abb. 29 gezeigt.

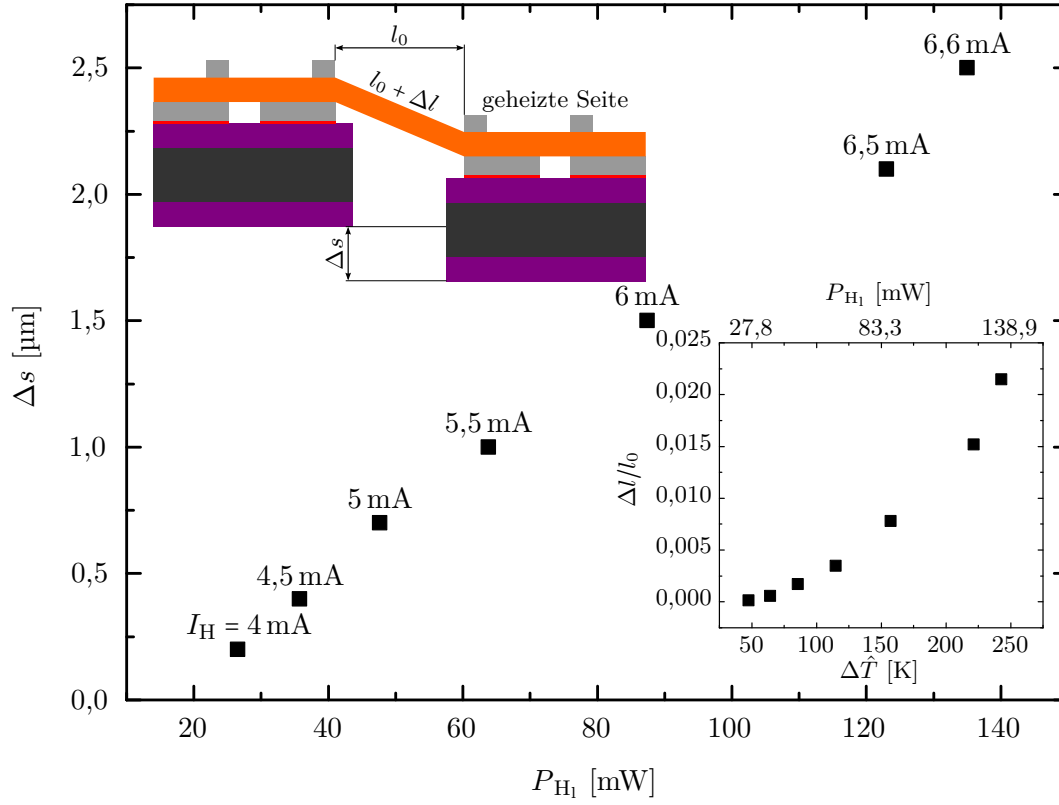


Abbildung 29: Der Höhenversatz Δs zwischen den Biegebalken, der sich beim Heizen einstellt, ist als Funktion der Heizleistung P_{H_1} gezeigt. Im Schema sind die verwendeten Größen dargestellt. Im inneren Graphen ist die relative Längenänderung $\Delta l/l_0$ für einen Nanodraht mit einer Ausgangslänge von $l_0 = 12 \mu\text{m}$ als Funktion der Temperaturerhöhung $\Delta \hat{T} \approx 1,8 \text{ K mW}^{-1} P_{H_1}$ (siehe Abb. 27) gezeigt.

8 Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung auf der TNCP

8.1 Bestimmung des Seebeckkoeffizienten

Zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten wird die Thermospannung V_S als Funktion der Temperaturdifferenz δT bestimmt. Der relative Seebeckkoeffizient des Nanodrahtes $S_{\text{NW,Pt}}$ ergibt sich aus dem Anstieg der Funktion $V_S(\delta T)$, wobei das Vorzeichen entsprechend

$$S_{\text{NW,Pt}} = S_{\text{NW}} - S_{\text{Pt}} = -\frac{V_h - V_k}{T_h - T_k} = -\frac{V_S}{\delta T} \quad (77)$$

definiert ist und V_h die Spannung an der heißen Seite mit der Temperatur T_h und V_k die Spannung an der kalten Seite mit der Temperatur T_k ist. Laut Konvention aus Tritt [93] wird hierbei die Referenzspannung (low) an der kalten Seite des Nanodrahtes gemessen. Zur korrekten Bestimmung des Vorzeichens muss die Spannungsmessung konsistent zur Richtung des Temperaturgradienten durchgeführt werden. Da der Seebeckkoeffizient eine Temperaturabhängigkeit aufweist, sollte er für kleine δT bestimmt werden. Der schematische Aufbau zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten ist in Abb. 30 gezeigt.

Zur Bestimmung des absoluten Seebeckkoeffizienten des Nanodrahtes S_{NW} muss der absolute Seebeckkoeffizient des Kontaktmaterials bekannt sein. Die absoluten Seebeckkoeffizienten der etablierten, von Burkov [94] tabellierten Referenzmaterialien Pt, Blei (Pb) und Kupfer (Cu) können mittels der Thomsongleichung (4) bestimmt werden. Mit dieser können relative Änderungen des Seebeckkoeffizienten als Funktion der Temperatur mit sehr kleinen Unsicherheiten ($\approx \pm 0,01 \mu\text{V K}^{-1}$) bestimmt werden, wobei der absolute Seebeckkoeffizient für eine Temperatur bekannt sein muss. Für Pb kann der absolute Seebeckkoeffizient bei etwa 7 K sehr genau bestimmt werden, da Pb bei dieser Temperatur supraleitend wird und der Seebeckkoeffizient in Supraleitern verschwindet.

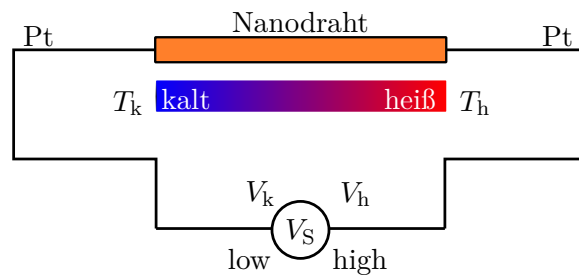


Abbildung 30: Der konventionelle Aufbau zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten ist schematisch dargestellt. Die Referenzspannung (low) wird an der kalten Seite des Nanodrahtes gemessen.

Zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten S auf der TNCP wird der Aufbau der Abb. 31 verwendet. Mithilfe eines Mikroheizers wird ein Temperaturgradient zwischen den Biegebalken eingestellt. Die Thermospannung V_S wird als Funktion des Heizstromes I_H bzw. der Heizleistung $I_H U_H$ gemessen. Weiterhin wird der Widerstand der Thermometer T_1 und T_r in Vierpunktkonfiguration durch Messung von Strom-Spannungskennlinien als Funktion des Heizstromes I_H bzw. der Heizleistung $I_H U_H$ bestimmt. Sowohl zur Vermeidung von Störeinflüssen der Messgeräte untereinander als auch zur Unterbindung möglicher Ströme zwischen den Messgeräten und somit durch den Nanodraht sollten die Messungen einzeln und nacheinander ausgeführt werden. Unter Verwendung der Widerstandsabhängigkeit der Thermometerwiderstände bei $I_H U_H = 0$ kann wie in Kapitel 7.1 beschrieben auf den Temperaturunterschied δT zwischen den Biegebalken geschlossen werden, sodass der Seebeckkoeffizient nach Gleichung (77) berechnet werden kann.

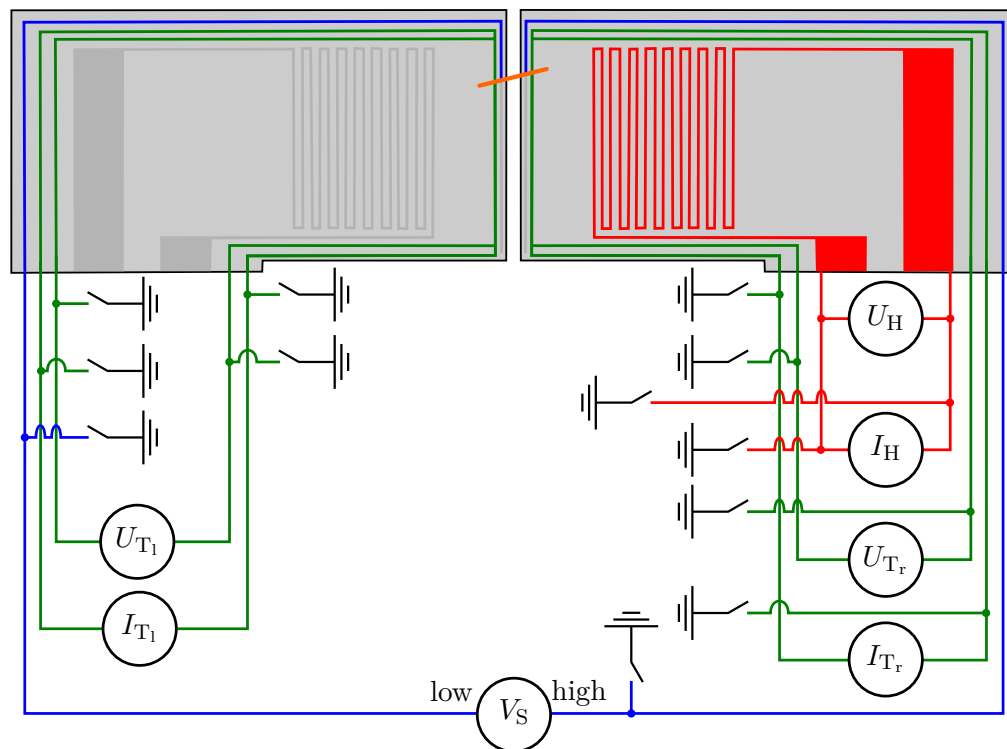


Abbildung 31: Gezeigt ist der elektrische Aufbau zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten. Der geheizte Mikroheizer ist rot dargestellt. Am Nanodraht (orange) wird die Thermospannung V_S gemessen (blaue Leitungen). Es ist auf die korrekte Polung von V_S in Bezug auf den Temperaturgradienten zu achten. Die Widerstände der Thermometer T_1 und T_r (grüne Leitungen) werden in Vierpunktkonfiguration bestimmt.

8.2 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand R_{NW} eines Nanodrahtes ist durch seine elektrische Leitfähigkeit σ , seine Länge l_0 und seine Querschnittsfläche A bestimmt. Unter der Annahme, dass σ homogen ist und sich der Nanodraht aus zylindrischen Teilstücken des Durchmessers $d(l)$ und der Fläche $A(l) = \pi d^2(l)/4$ zusammensetzt, ergibt sich für den elektrischen Widerstand

$$R_{\text{NW}} = \int_0^{l_0} \frac{1}{\sigma A(l)} dl = \int_0^{l_0} \frac{4}{\sigma \pi d^2(l)} dl \equiv \frac{l_0}{\sigma A_{\text{eff}}} = \frac{4l_0}{\sigma \pi d_{\text{eff}}^2}. \quad (78)$$

Hierbei seien d_{eff} der effektive Durchmesser und A_{eff} die effektive Querschnittsfläche so definiert, dass der elektrische Widerstand R_{NW} des zusammengesetzten und des glatten Nanodrahtes gleich ist. Durch Umstellen der Gleichung (78) ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{4l_0}{R_{\text{NW}} \pi d_{\text{eff}}^2} \quad (79)$$

mit

$$d_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{l_0}{\int_0^{l_0} (1/d^2(l)) dl}}. \quad (80)$$

Für einen glatten homogenen Nanodraht des Durchmessers d ergibt sich nach Gleichung (80) $d_{\text{eff}} = d$. Dementsprechend kann die elektrische Leitfähigkeit eines Nanodrahtes mit beliebiger Durchmesser-Verteilung mit Gleichung (79) unter Verwendung von R_{NW} , l_0 und $d(l)$ ermittelt werden. Experimentell müssen also der Widerstand des Nanodrahtes und dessen Geometrie bestimmt werden. Die Geometrie des Nanodrahtes kann mittels REM oder TEM bestimmt werden. Die Bestimmung von R_{NW} erfolgt durch die Messung der Potentialdifferenz U , welche bei einem Strom I über dem Nanodraht abfällt. Nach dem ohmschen Gesetz ergibt sich der Widerstand aus dem Anstieg der Strom-Spannungskennlinie $U(I)$. Da sich R_{NW} bei höheren Leistungen durch eine Änderung der Temperatur des Nanodrahtes ändern kann, ist der Anstieg im linearen Bereich, also bei kleinen Strömen, auszuwerten.

Die Strom-Spannungskennlinien werden in Vierpunkt-Konfiguration aufgenommen, da hierbei mögliche Widerstände durch die Zuleitungen und Kontakte entfallen. Das Prinzip der Vierpunktmessung ist in Abb. 32 gezeigt. Hierbei wird der Strom an den äußeren Kontakten eingepreßt und die Spannung an den inneren Kontaktstellen gemessen. Wenn die Kontaktwiderstände im Vergleich zum Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes klein sind, wird die Potentialdifferenz zwischen den inneren Kontaktstellen korrekt gemessen. Es ist zwischen der Vierpunkt-Konfiguration und der Quasi-Vierpunkt-Konfiguration zu unterscheiden. Bei der Quasi-Vierpunkt-Konfiguration erfolgen die Stromeinprägung und Spannungsmessung über verschiedene Leitungen, jedoch über dieselben Kontaktstellen. Somit entfallen die Leitungs-, aber nicht die Kontaktwiderstände. In dieser Arbeit wurde daher aus-

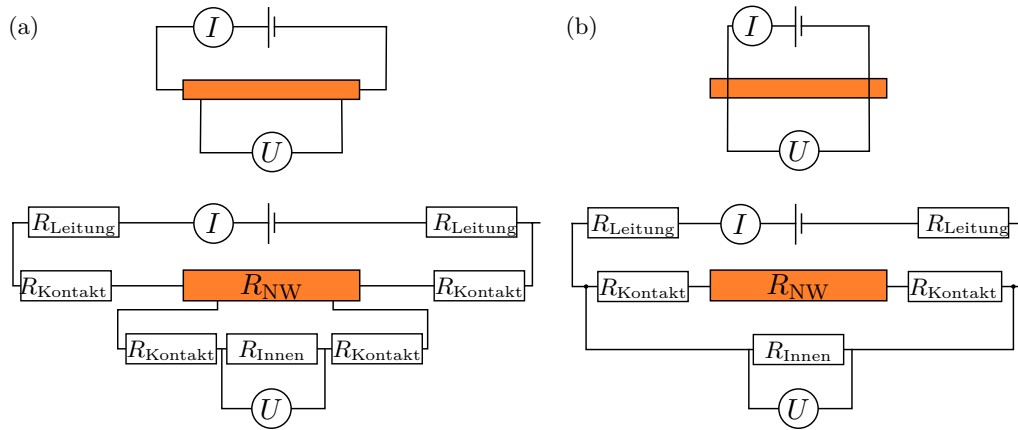


Abbildung 32: Das Schaltbild (a) der Vierpunkt-Konfiguration und (b) der Quasi-Vierpunkt-Konfiguration sind gezeigt. Kontaktwiderstände werden ausschließlich in (a) vernachlässigt.

schließlich die Vierpunkt-Konfiguration verwendet.

Die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien kann durch Gleich- und Wechselstrommessungen erfolgen. Der genaue Aufbau zur Bestimmung des Widerstandes R_{NW} wird in Abb. 33 gezeigt. Es wurden zusätzliche Tiefpassfilter verwendet, die mögliche Änderungen im Referenzpotential puffern und somit mögliche Induktions-

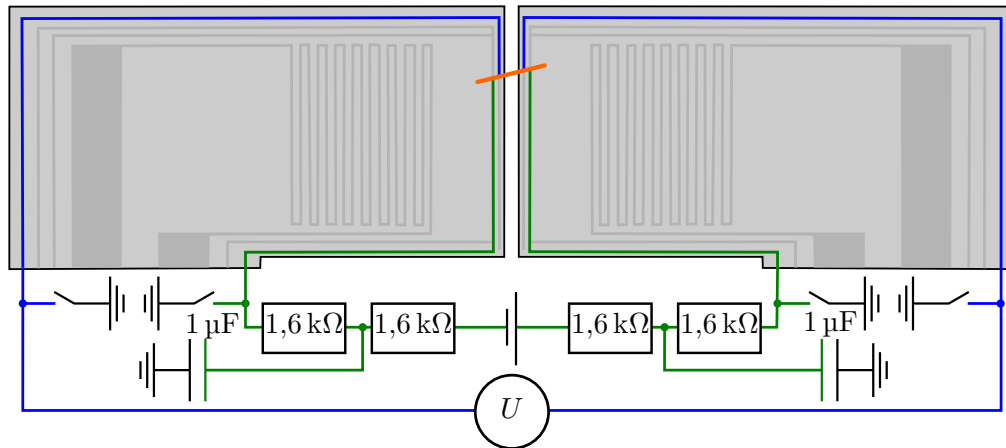


Abbildung 33: Gezeigt ist der elektrische Aufbau auf der TNCP für die Widerstandsbestimmung des Nanodrahtes in Vierpunkt-Konfiguration für Gleichstrommessungen. Der Strom wird über die Thermometerelektroden T_1 und T_r (grüne Linie) geführt und der Spannungsabfall am Nanodraht (orange) wird an den Elektroden E_1 und E_r (blaue Linie) gemessen. Es wurden zwei symmetrische Tiefpassfilter verwendet.

ströme in den Messkreis verhindern. Der Strom wird über die Thermometerelektroden T_1 und T_r eingeprägt und der Spannungsabfall über dem Nanodraht in Vierpunktconfiguration an den Elektroden E_1 und E_r gemessen.

8.2.1 Experimentelle Bestimmung von $U_{3\omega}$ auf der TNCP

Zur experimentellen Bestimmung der Spannung $U_{3\omega}$ können *Lock-In*-Verstärker verwendet werden. Moderne Geräte stellen eine Spannungsquelle variabler Frequenz ν zur Verfügung und können harmonische Spannungsanteile dieser Frequenz filtern und ausgeben. Falls das Signal der dritten Harmonischen jedoch sehr viel kleiner als das Signal der ersten Harmonischen ist, ist eine Filterung nicht immer möglich. Für Nanodrähte ist $U_{3\omega}$ oftmals 1000 mal kleiner als $U_{1\omega}$. Zur Bestimmung von $U_{3\omega}$ wird die Gleichtaktunterdrückung genutzt. Hierfür wird ein Spannungssignal gleicher Phase von der Messspannung abgezogen, sodass der relative Unterschied zwischen $U_{3\omega}$ und $U_{1\omega}$ verschwindet. Hierzu kann ein Differenzverstärker wie in Abb. 34 gezeigt verwendet werden. Der Schaltplan des in der Elektronikwerkstatt

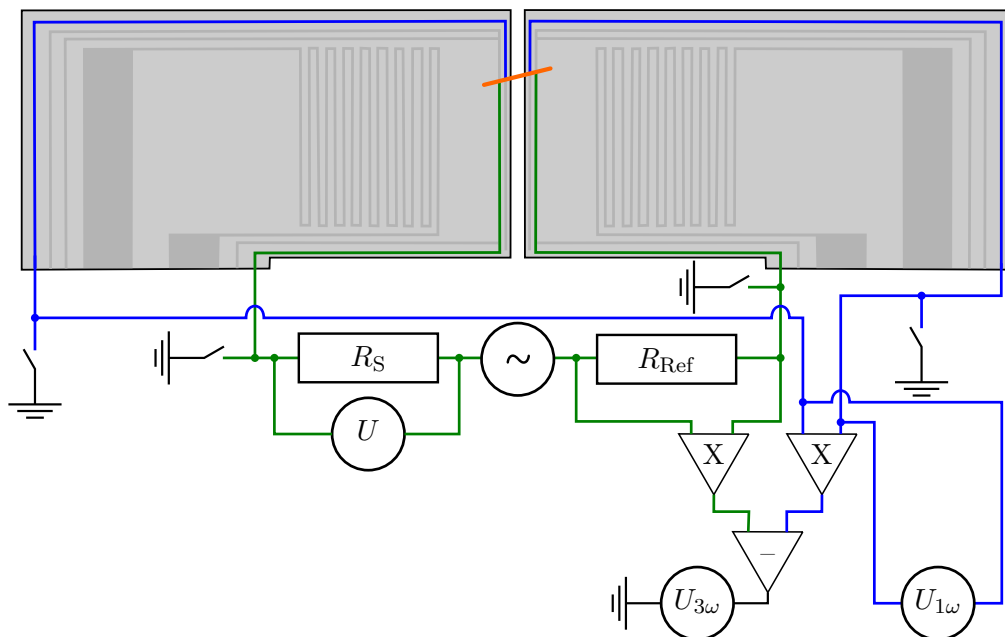


Abbildung 34: Gezeigt ist der elektrische Aufbau zur Filterung von $U_{3\omega}$ mit einem Differenzverstärker in Vierpunktconfiguration (Verstärker: „X“, Differenzeinheit: „-“). Der Strom wird über die Thermometerelektroden T_1 und T_r (grüne Linie) geführt und der Spannungsabfall am Nanodraht (orange) an den Elektroden E_1 und E_r (blaue Linie) gemessen.

der Humboldt-Universität zu Berlin entworfenen Differenzverstärkers ist im Anhang in Abb. 75 gezeigt.

Zur Strombegrenzung wird der Serienwiderstand R_S verwendet. Über diesem wird auch die Spannung U bestimmt, sodass der Gesamtstrom I durch den Nanodraht ermittelt werden kann. Am Nanodraht wird $U_{1\omega}$ in Vierpunktkonfiguration abgegriffen, sodass mit I der Widerstand des Nanodrahtes R_{NW} bestimmt werden kann. Das abzuziehende Spannungssignal gleicher Phase wird an dem Referenzwiderstand R_{Ref} erzeugt und sollte entsprechend in der Größenordnung von $U_{1\omega}$ liegen. Im Experiment wird R_{Ref} mit einem Potentiometer auf den Widerstand des Nanodrahtes abgestimmt. Es kann weiterhin sein, dass der Spannungsabfall am Nanodraht oder am Referenzwiderstand vorverstärkt werden muss, damit die Spannungen in der gleichen Größenordnung liegen. Im Differenzverstärker werden die Spannungen entsprechend verstärkt und voneinander abgezogen, sodass $U_{3\omega}$ gefiltert und die Temperaturerhöhung sowie die Wärmeleitfähigkeit mit den Gleichungen (62) und (64) bestimmt werden können. Es ist anzumerken, dass parasitäre 3ω -Spannungen, welche aus dem Aufbau resultieren können, bei der Gleichtaktunterdrückung ebenfalls vom Messsignal abgezogen werden.

Alternativ zum Aufbau mit einem Differenzverstärker wurden in Beckstedt [95] die parasitären Spannungen an einem Referenzwiderstand gemessen und vom Signal des Nanodrahtes abgezogen. Da sich der Referenzwiderstand nicht erwärmt, können an diesem gemessene 3ω -Spannungen, welche auch am Nanodraht anfallen, dem Aufbau zugeschrieben werden. Die Differenz beider Signale ergibt die 3ω -Spannung des Nanodrahtes. Diese Betrachtung funktioniert jedoch nur, wenn $U_{3\omega}$ des Nanodrahtes vom *Lock-In*-Verstärker gefiltert werden kann.

8.3 Strukturelle und chemische Zusammensetzung

Die strukturelle und chemische Charakterisierung des Nanodrahtes auf der TNCP erfolgt nach der thermoelektrischen Charakterisierung mit den in Kapitel 5.1 beschriebenen Methoden. Hierfür werden die Bonddrähte zur TNCP mit einer geerdeten Pinzette entfernt. Sofern wenig Silberleitlack verwendet wurde, kann die TNCP mit etwas Kraft ohne Verwendung weiterer Lösungsmittel aus dem *Chip-Carrier* genommen werden. Funktioniert dies nicht, so können Kleinstmengen Aceton mit einer Mikroliterpipette an die untere Kante der TNCP gegeben werden, um den Silberleitlack aufzuweichen. Die TNCP mit dem darauf liegenden Nanodraht kann direkt in einem TEM-Halter befestigt und ins TEM eingesetzt werden. In diesem kann der Nanodraht mittels konventioneller TEM, STEM, SAED und EDX-Spektroskopie hinsichtlich der Morphologie sowie der strukturellen und chemischen Zusammensetzung untersucht werden.

9 Charakterisierung einzelner Bismuttelluridnanodrähte

9.1 Probenpräparation

Die in Wasser suspendierten $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte wurden zunächst auf Si-Substrate mit $10\text{ }\mu\text{m}$ breiten Grabenstrukturen getropft. Die Gräben wurden hier mittels Fotolithographie im Fotolack AZ[®] 3027 definiert. Nachdem der Tropfen verdampft war, wurden einzelne Nanodrähte mit einer feinen Indiumspitze (siehe Kapitel 6.4.2) abgehoben und auf gebondete TNCPs gelegt. Die REM-Aufnahme in Abb. 35 zeigt einen einzelnen $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodraht, der auf der TNCP abgelegt wurde. Der Nanodraht überbrückt die Lücke zwischen den Biegebalken und berührt die vier Pt-Elektroden T_l , E_l , E_r und T_r .

Die so platzierten Nanodrähte zeigen keinen elektrischen Durchgang. Diese Beobachtung kann einer passivierenden Oxidschicht zugeschrieben werden, welche in Kapitel 9.3.1 gezeigt wird. Bevor der Nanodraht im REM elektrisch und thermisch kontaktiert wurde, wurde optisch überprüft, dass der Nanodraht freistehend ist und nicht auf den SiO_2 -Rändern der TNCP aufliegt. Dies kann mit mehreren

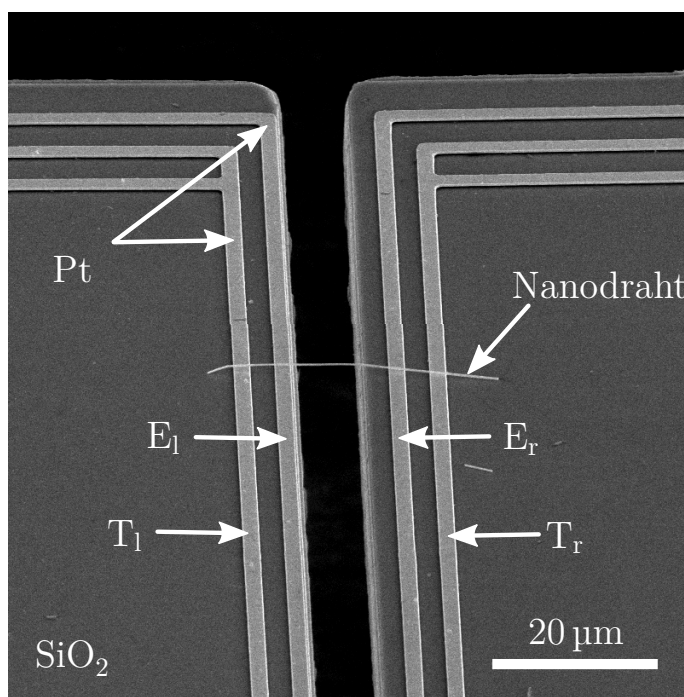


Abbildung 35: Die REM-Aufnahme zeigt einen einzelnen $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodraht vor der Kontaktierung. Der Nanodraht überbrückt die Lücke der TNCP und berührt die vier Pt-Elektroden [84].

Aufnahmen unter verschiedenen Betrachtungswinkeln gezeigt werden und ist in Abb. 36 veranschaulicht. Während bei verschiedenen gekippten Aufnahmen markante Vertiefungen der Pt-Elektroden ihren relativen Abstand zum Nanodraht beibehalten (weiß markiert), ändert sich die Position der Partikel, welche sich auf der SiO_2 -Kante befinden (rot markiert), was eindeutig zeigt, dass der Nanodraht freistehend ist. Dies zeigte sich auch schon bei der Positionierung, da die Indiumspitze zwischen dem Nanodraht und dem SiO_2 -Substrat hindurchgeführt werden konnte.

Der elektrische und thermische Kontakt zwischen den Nanodrähten und den Pt-Elektroden wurde mittels EBID im Nova 600 NanoLab (FEI) hergestellt [89, 96]. Als Präkursor wurde das metallorganische $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$ verwendet, mit welchem eine Pt-C-Verbindung deponiert wurde. Bei der Deposition wurde das in Kapitel 6.5

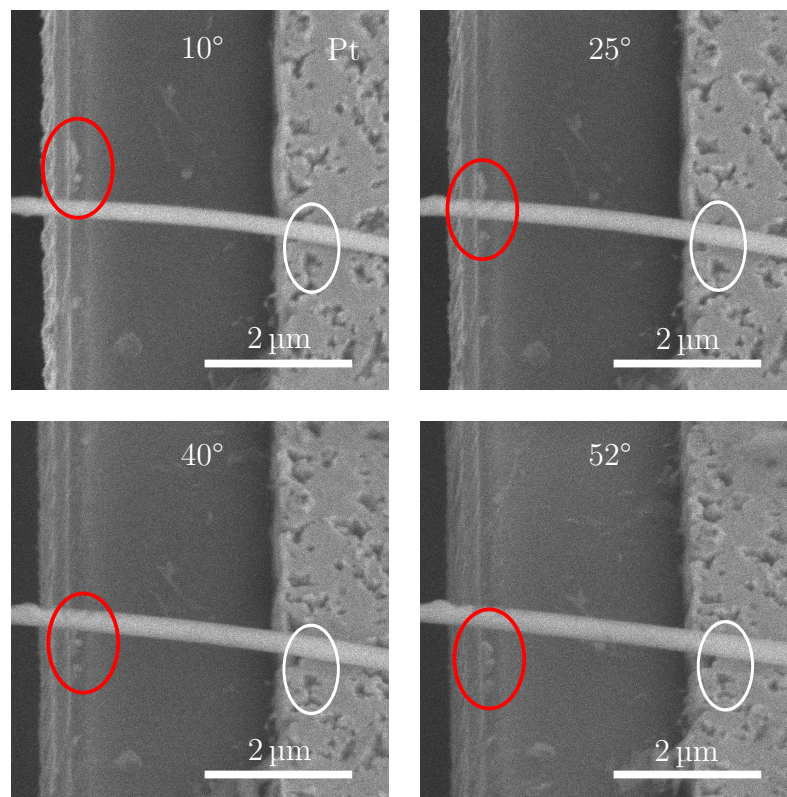


Abbildung 36: Die hier gezeigten REM-Aufnahmen wurden bei einer Kippung von 10°, 25°, 40° und 52° des Probenstisches aufgenommen. Sie zeigen einen Nanodraht auf einer Pt-Elektrode der TNCP. Während die weiß umrandeten Vertiefungen der Pt-Elektrode ihren Abstand zum Nanodraht beibehalten, bewegen sich die rot markierten Partikel scheinbar unter dem Nanodraht hinweg. Daraus folgt, dass der Nanodraht freistehend ist.

beschriebene Vorgehen eingehalten, um eine Kontaminierung des Nanodrahtes zu vermeiden. Insbesondere wurde die Deposition bei einer Spannung von 10 kV und bei einem angestrebten Probenstrom von 2,1 nA durchgeführt, um *Halo*-Effekte zu minimieren.

Man sieht, dass die deponierte Pt-C-Verbindung den Nanodraht gleichmäßig bedeckt. Zur Untersuchung des *Halo*-Effekts wurde der Durchmesser des Nanodrahtes vor und nach der EBID-Kontaktierung aus den Abb. 37(a) und (b) an verschiedenen Po-

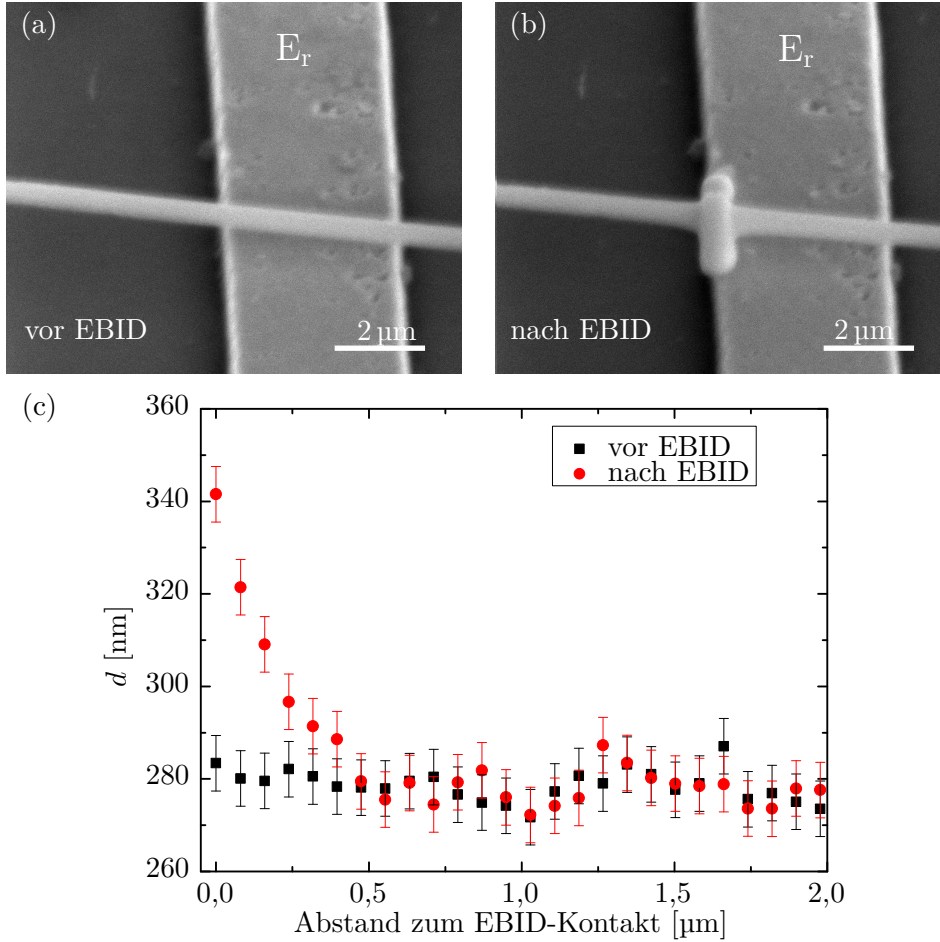


Abbildung 37: (a) Die REM-Aufnahme zeigt einen einzelnen Nanodraht vor der Kontaktierung, welcher auf der Pt-Elektrode E_r liegt. (b) Diese Aufnahme zeigt den EBID-kontaktierten Nanodraht. (c) Der gemessene Durchmesser d des Nanodrahtes ist vor und nach der EBID-Kontaktierung als Funktion des Abstandes zum EBID-Kontakt gezeigt. Für Abstände größer 0,5 µm ist der Durchmesser im Rahmen der Messfehler identisch [84].

sitionen bestimmt. Die Durchmesser sind in Abb. 37(c) als Funktion des Abstandes zum EBID-Kontakt dargestellt. Am EBID-Kontakt erkennt man eine Durchmesser-Vergrößerung von maximal 60 nm. Diese nimmt mit zunehmendem Abstand zum Kontakt deutlich ab. Ab einer Entfernung von 0,5 μm können quantitativ keine Änderungen in der Nanodrahtmorphologie mehr festgestellt werden. Da die TNCPs bei der Kontaktierung bereits elektrisch mit den *Chip-Carriern* verbunden sind, können die thermoelektrischen Messungen am Nanodraht im direkten Anschluss an die EBID-Kontaktierung erfolgen.

9.2 Versuchsdurchführung

Die *Chip-Carrier* mit den gebondeten TNCPs und den darauf kontaktierten Nanodrähten wurden unter Beachtung der folgenden Hinweise in den *Chip-Carrier*-Halter des Probenstabs des Flusskryostats eingebaut. Im Ausgangszustand sind alle Anschlüsse des *Chip-Carriers* entweder durch die zusätzlichen Bonds auf der Außenfläche des *Chip-Carriers* (siehe Kapitel 6.3) oder durch die Aufbewahrung in elektrisch leitendem Kunststoff kurzgeschlossen. Der Probenstab ist so vorzubereiten, dass alle Verbindungen zur TNCP mit T-Stücken versehen sind, welche mit Kurzschlusskappen abgedeckt sind. Beim Umsetzen und Einbau des *Chip-Carriers* ist darauf zu achten, dass keine Potentialunterschiede zwischen den Anschlüssen des *Chip-Carriers* auftreten, da elektrostatische Entladungen zum Verlust des Nanodrahtes führen können. Hierzu sind der *Chip-Carrier*, die kurzgeschlossene *Chip-Carrier*-Zange, die Anschlüsse des *Chip-Carrier*-Halters und der Experimentator auf dasselbe Potential zu setzen. Im kurzgeschlossenen Zustand können die freien Enden der T-Stücke mit den Messgeräten verbunden werden. Alle Schaltvorgänge und Initialisierungen der Messgeräte müssen durchgeführt werden, bevor die Kurzschlussstecker entfernt werden können und der Nanodraht freigegeben wird. Vor der ersten Messung sind die Bonddrähte vom Rand des *Chip-Carriers* und die Kurzschlussstecker zu entfernen. Zum Wechsel der Messgeräte sind die Kurzschlusskappen immer aufzusetzen.

Die thermoelektrischen Transportmessungen wurden im Flusskryostat durchgeführt. Für die Messungen der Wärmeleitfähigkeit wurde der Kryostat auf einen Druck von etwa $p < 5 \times 10^{-6}$ mbar evakuiert. Die Badtemperatur T_B wurde mit einem CernoxTM-Sensor gemessen, welcher sich in der Nähe des *Chip-Carrier*-Halters befindet. Zur Kalibrierung der Widerstandsthermometer T_1 und T_r wurde T_B verwendet. Zur Bestimmung des Widerstands des Nanodrahtes R_{NW} wurden Strom-Spannungskennlinien in Vierpunktgeometrie bis zu einem maximalen Strom von 10 μA durchgeführt. Hierbei wurde das Keithley 6221 als Stromquelle und das Keithley 2182A Nanovoltmeter zur Spannungsmessung genutzt. Das zugehörige Schaltbild ist in Kapitel 8 in Abb. 33 gezeigt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit der 3ω -Methode [19, 78] bei einer Frequenz $\nu_{\text{exp}} = 11,1$ Hz bestimmt, wobei der Lock-In-Verstärker SR830 und ein Differenzverstärker genutzt wurde (siehe Abb. 34). Zur Begrenzung des Stromes durch den Nanodraht wurde ein Serienwiderstand R_S

von 100 k Ω anstelle der Tiefpassfilter verwendet. Bei den Seebeckmessungen wurde der Spannungsabfall zwischen E_r und E_l mit dem Keithley 2182A Nanovoltmeter gemessen. Der Strom am Heizer wurde mit dem Keithley 2401 eingestellt, mit welchem auch der Spannungsabfall am Heizer gemessen wurde. Die Widerstände der Elektroden T_l und T_r wurden ebenfalls mit dem Keithley 2401 bei einem konstanten Strom von 100 μ A bestimmt. Die zugehörige Schaltung ist in Abb. 31 in Kapitel 8 gezeigt. Zur Steuerung und zum Auslesen der Messgeräte wurden NI LabVIEW-Programme (National InstrumentsTM) implementiert und verwendet.

Die strukturelle und chemische Zusammensetzung der Nanodrähte wurde durch TEM mit dem JEOL JEM2200FS bestimmt. Die TNCPs mit den thermoelektrisch charakterisierten Nanodrähten wurden hierfür aus dem *Chip-Carrier* entfernt und die Bonddrähte vollständig abgelöst. Beim Einbau der TNCP ins TEM ist auf die Orientierung zu achten, da der TEM-Probenhalter nur um eine Achse gekippt werden kann. Die TNCP wurde so eingebaut, dass die Rotationsachse des Probenhalters parallel zur Wachstumsrichtung des Nanodrahtes liegt. Das TEM wurde bei Beschleunigungsspannungen von 200 kV betrieben. Der Nanodraht wurde mittels konventioneller TEM, HRTEM, STEM, SAED und EDX untersucht.

9.3 Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden sowohl die Ergebnisse der strukturellen und chemischen Untersuchung als auch die Ergebnisse der thermoelektrischen Transportmessungen für verschiedene $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte aus der gleichen Charge vorgestellt. Eine Übersicht der durchgeführten Messungen ist in Tabelle 5 gegeben. Die vollständige thermoelektrische Charakterisierung einschließlich der TEM-Analyse gelang für die Nanodrähte NW1 und NW2, sodass der direkte Vergleich ausschließlich zwischen diesen durchgeführt werden konnte. Es stellte sich heraus, dass NW1 und NW2 unterschiedliche thermoelektrische Eigenschaften, insbesondere eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit, aufweisen, für die die Oberflächenbeschaffenheit der Nanodrähte verantwortlich gemacht werden kann. Weitere Teilinformationen zum thermoelek-

Tabelle 5: Die Übersicht zeigt die durchgeführten Messungen an $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten.

Probe	Plattform	σ	λ	S	TEM	Kommentar
NW1	TNCP 2.83	X	X	X	X	ausgeprägte Durchmesservariation
NW2	TNCP 3.68	X	X	X	X	glatter Nanodraht
NW3	TNCP 3.40	X	-	X	X	ausgeprägte Durchmesservariation
NW4	TNCP 2.79	X	X	-	-	nach EBID plasmageätzt
NW5	TNCP 4.46	X	-	X	-	DEP-positioniert
NW6	TNCP 4.66	X	-	X	-	DEP-positioniert, Zweipunktmessung

trischen Transport liefern die Proben NW3 bis NW6. Es ist anzumerken, dass NW4 nach der EBID-Kontaktierung keinen elektrischen Durchgang zeigte. Nachdem NW4 für 300 s bei einer Leistung von 50 W im Wasserstoffplasma behandelt wurde, konnten elektrische Messungen durchgeführt werden. Hierbei wurde wahrscheinlich das Oxid in der Nähe der Kontaktstellen reduziert, sodass der Nanodraht elektrisch an die TNCP angeschlossen wurde.

9.3.1 Morphologie, Struktur und Zusammensetzung thermoelektrisch charakterisierter Bismutelluridnanodrähte

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der strukturellen und chemischen Zusammensetzung der vollständig thermoelektrisch charakterisierten Nanodrähte NW1 und NW2 vorgestellt.

Die STEM-Aufnahme in Abb. 38 zeigt eine zusammengesetzte Aufsicht von NW1, welcher sich zwischen den beiden Biegebalken befindet. Obwohl die TNCP-Biegebalken mit 20 μm Dicke für Elektronen undurchsichtig sind, beobachtet man einen Kontrast zwischen den Pt-Elektroden, den EBID-Kontakten und dem Nanodraht. Dieser Kontrast kann durch an der Oberfläche gestreute Elektronen erklärt werden, die die Lücke zwischen den Biegebalken in sehr großen Winkeln passieren und vom ringförmigen Großwinkel-Dunkelfelddetektor (HAADF) detektiert werden.

Eine vergrößerte STEM-Aufsicht von NW1 ist in Abb. 39(a) gezeigt und verdeutlicht dessen ausgeprägte Durchmesservariation, welche durch einseitige Einkerbungen gekennzeichnet ist. Aus der Abb. 39(a) wurde der Durchmesser des Nanodrahtes $d(l)$

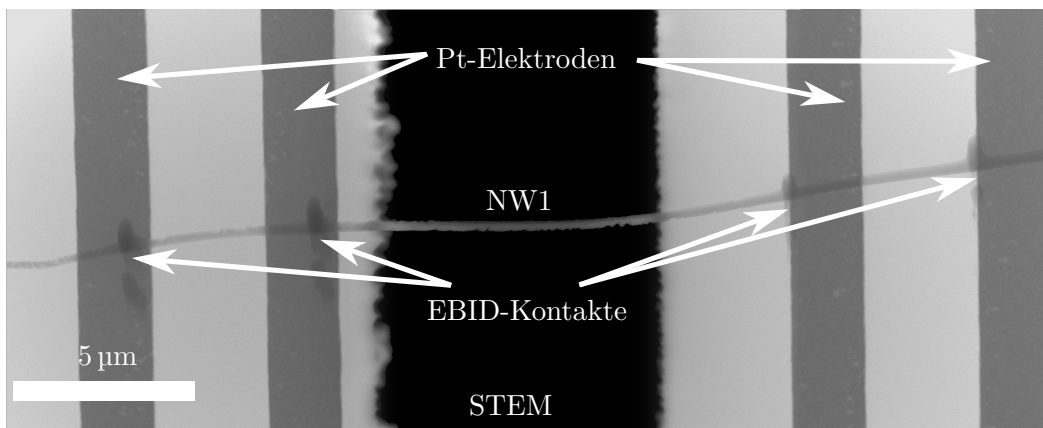


Abbildung 38: Die zusammengesetzte STEM-Aufnahme zeigt eine Aufsicht auf die TNCP, auf der man die Pt-Elektroden, die EBID-Kontakte und den Nanodraht NW1 erkennt. Man sieht, dass der Nanodraht eine ausgeprägte Durchmesservariation aufweist [84].

als Funktion der Position l extrahiert. Die gemessenen $d(l)$ variieren von 190 nm bis 320 nm und sind in Abb. 39(b) gezeigt. Wird das Integral von Gleichung (80) durch eine endliche Summe der reziproken Durchmesser ersetzt, erhält man für NW1 einen effektiven Durchmesser von $d_{\text{eff,NW1}} = (280 \pm 20)$ nm. Der angegebene Fehler ist hierbei durch die mittlere quadratische Abweichung von $d(l)$ gegeben.

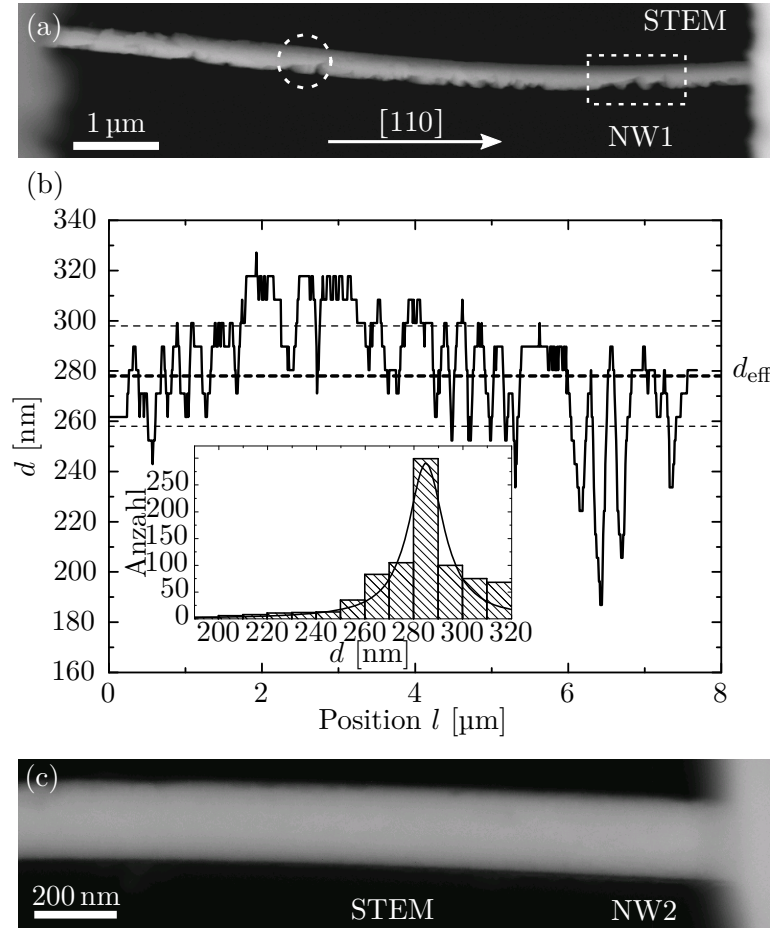


Abbildung 39: (a) Die STEM-Aufnahme zeigt die ausgeprägte Durchmesservariation von NW1. Die kleinsten Durchmesser wurden innerhalb der rechteckigen Markierung gemessen. In der weiß umkreisten Region wurde die SAED durchgeführt, welche in der weiß markierten inneren Abb. der Abb. 40 gezeigt ist. (b) Der extrahierte Nanodrahtdurchmesser $d(l)$ ist dargestellt. Der effektive Durchmesser d_{eff} und dessen mittlere quadratische Abweichung sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der innere Graph zeigt die Durchmesserverteilung, welche mit einer Lorentzfunktion angepasst wurde. (c) Die STEM-Aufnahme zeigt die glatten Seitenwände von NW2 [84].

Im inneren Graphen der Abb. 39(b) ist die Durchmesser-Verteilung von $d(l)$ in Form eines Histogramms dargestellt. Die Durchmesser-Verteilung konnte mit einer Lorenz-Verteilung angepasst werden. Die Abb. 39(c) zeigt eine STEM-Aufsicht von NW2. Im Gegensatz zu NW1 zeigt NW2 eine glatte Oberflächenmorphologie, welche einem effektiven Durchmesser von $d_{\text{eff},\text{NW2}} = (187 \pm 3) \text{ nm}$ entspricht. Damit liegt der Durchmesser von NW2 im Bereich der kleinsten Engstellen von NW1.

Die Kristallstruktur beider Nanodrähte wurde mit SAED untersucht. Die weiß umrandete innere Abb. in Abb. 40 zeigt eine exemplarische SAED-Aufnahme, die

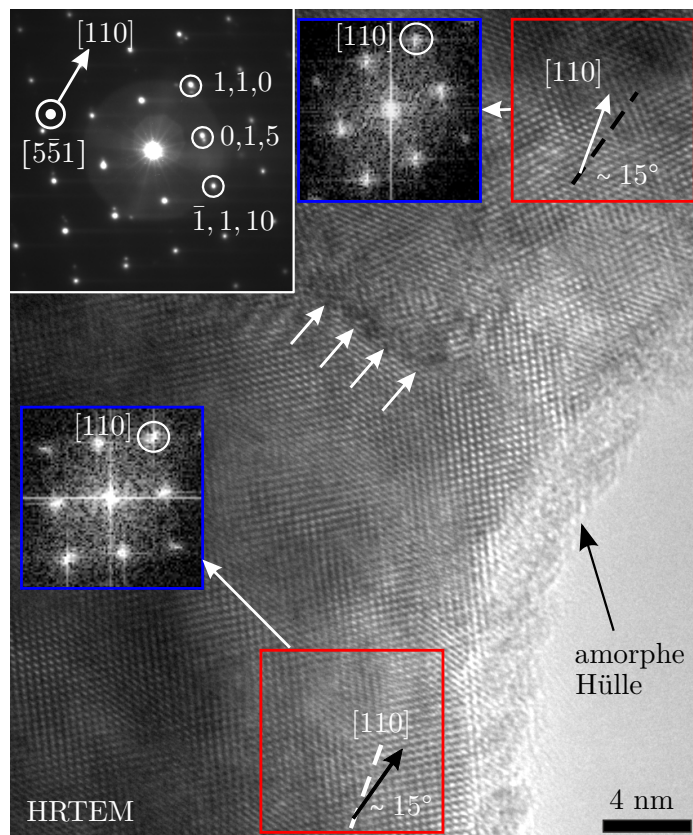


Abbildung 40: Die HRTEM-Aufnahme zeigt die raue Seite von NW1. Von den rot markierten Bereichen wurde die Fouriertransformation durchgeführt und ist in den blau markierten inneren Abb. dargestellt. Beide Regionen unterscheidet eine Kristallrotation von etwa 15° . Zwischen den Regionen befindet sich eine vereinzelte Korngrenze, die durch weiße Pfeile gekennzeichnet ist. Die weiß markierte innere Abb. zeigt eine SAED-Aufnahme, die in der eingekreisten Region der Abb. 39(a) aufgenommen wurde. Die Wachstumsrichtung des Nanodrahtes entspricht $[110]$, wobei der Elektronenstrahl parallel zur $[5\bar{5}1]$ -Richtung eingestrahlt wurde [84].

in der eingekreisten Region der Abb. 39(a) aufgenommen wurde. Es zeigt sich, dass NW1 und NW2 entlang der $[110]$ -Richtung gewachsen sind. Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Elektrodeposition von Bi und Te in poröses Aluminiumdioxid zu kristallinen Nanodrähten mit bevorzugter Wachstumsrichtung entlang der $[110]$ -Richtung führt. Weitere SAED-Aufnahmen entlang des Nanodrahtes NW1 zeigen eine maximale Neigung des $[110]$ -Reflexes von 15° in Bezug auf dessen Wachstumsrichtung. Weiterhin wurde eine Rotation von nicht mehr als 5° um die $[110]$ -Achse gemessen. Im Vergleich zu den in Pinisetty *et al.* [97] hergestellten polykristallinen, stark texturierten Nanodrähten zeigen NW1 und NW2 eine sehr hohe Kristallqualität. Der Unterschied der Kristallstruktur kommt durch die Verwendung anderer Abscheidungspotentiale zustande und zeigt den Einfluss der Wachstumsparameter.

HRTEM wurde an der rauen (Abb. 40) und der glatten Seite (Abb. 41) des Nanodrahtes NW1 durchgeführt. An beiden Seiten wurde eine amorphe Hülle von etwa 5 nm Dicke gefunden, welche den Kern des Nanodrahtes umgibt. Die Oberflächenrauheit des Kerns kann mit etwa 1 nm angegeben werden. Die HRTEM-Aufnahme in Abb. 40 zeigt eine vereinzelt auftretende Korngrenze. Diese trennt zwei Bereiche

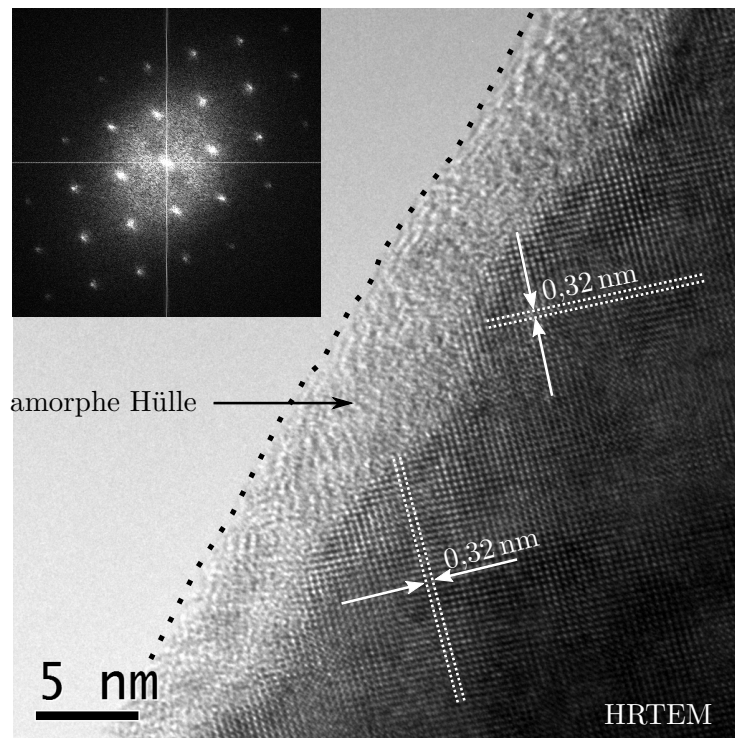


Abbildung 41: HRTEM-Aufnahme von der glatten Seite von NW1. Man erkennt, dass die Oberflächenrauheit des Kerns durch eine Durchmesservariation von etwa 1 nm gegeben ist. Die innere Abb. zeigt die Fouriertransformation des Nanodrahtkerns [84].

verschiedener Kristallorientierung, welche um 15° zueinander verdreht sind. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den SAED-Aufnahmen in Abb. 40.

Die lokale chemische Zusammensetzung der Nanodrähte NW1 und NW2 wurde mittels EDX entlang der Nanodrähte und in radialer Richtung ermittelt. Die im Zentrum aufgenommenen EDX-Spektren beider Nanodrähte sind in Abb. 42 gezeigt, wobei die Rohdaten auf die Bi-L-Linie normiert wurden. Es ist anzumerken, dass die Maxima beider Spektren leicht zueinander verschoben sind, was durch die zeitlich versetzte Aufnahme beider Spektren erklärt werden kann. Trotz der leichten Verschiebung ist zu erkennen, dass die absolute Intensität beider Spektren übereinstimmt, sodass beide Nanodrähte die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Die gemessene chemische Zusammensetzung entlang der Nanodrähte ist homogen. Zur quantitativen Auswertung wurde zunächst die Energieskala anhand bekannter Maxima, zum Beispiel das der Cu-Linie, kalibriert und das für den Detektor bekannte Hintergrundsignal abgezogen. Mit der Intensität der Bi-L- (10,8 keV) und Te-L-Linie (3,8 keV) wurde die Zusammensetzung unter Verwendung der theoretischen Cliff-Lorimer-Koeffizienten zu (39 ± 2) at.% Bi und (61 ± 2) at.% Te bestimmt. Eine Kalibrierung der Cliff-Lorimer-Koeffizienten an Referenzmaterialien bekannter Zusammensetzung ist sehr aufwendig und würde den Fehler um etwa 1 % reduzieren.

Da die Punktgröße des verwendeten Elektronenstrahls etwa 1 nm beträgt, kann die Zusammensetzung orts aufgelöst bestimmt werden. Es wurden EDX-Spektren am

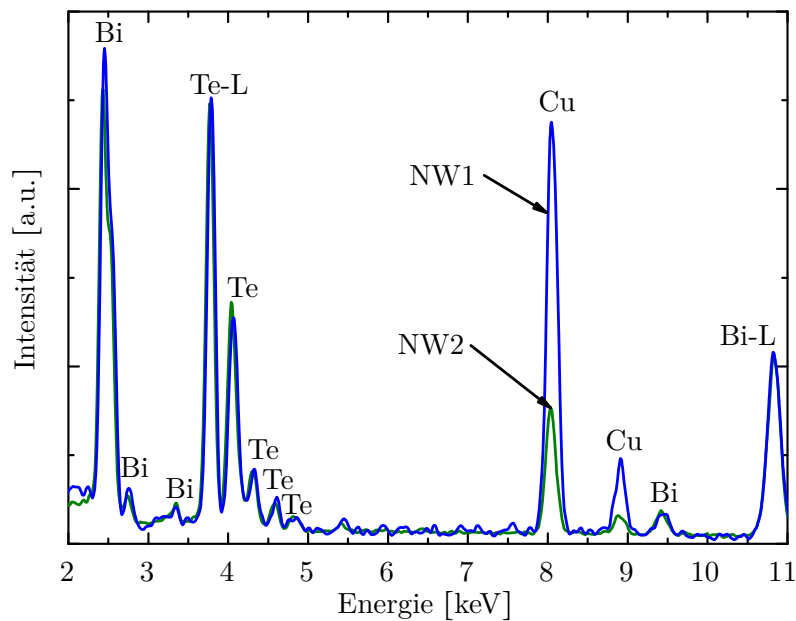


Abbildung 42: Gezeigt sind die EDX-Spektren für den durchmesservariierten Nanodraht NW1 (blau) und den glatten Nanodraht NW2 (grün).

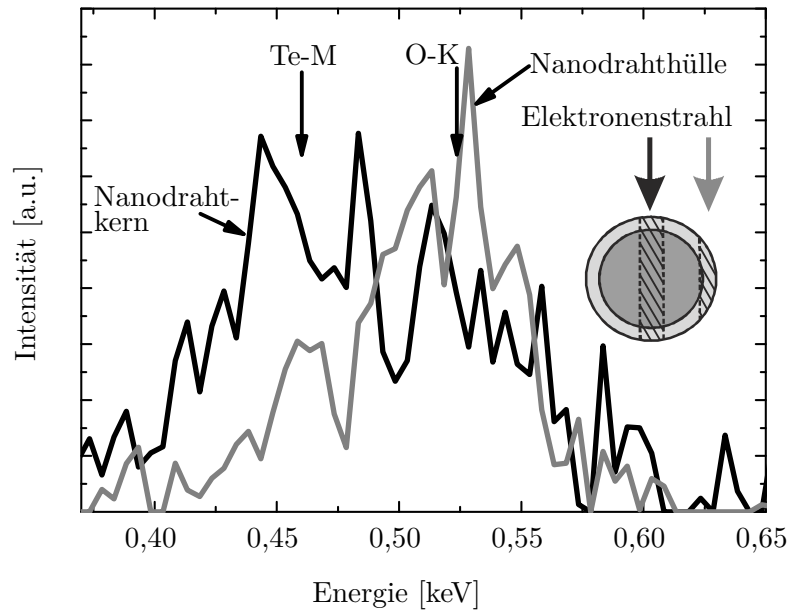


Abbildung 43: Ein Ausschnitt aus dem EDX-Spektrum des Nanodrahtkerns (schwarzer Graph) und der Nanodrahthülle (grauer Graph) [84].

Rand des Nanodrahtkerns und in der Nanodrahthülle aufgenommen. Die Abb. 43 vergleicht den Te-Anteil (Te-M-Linie) mit dem Sauerstoff (O)-Anteil (O-K-Linie) im Kern und in der Hülle des Nanodrahtes. Man erkennt, dass der O-Anteil in der Hülle größer als im Kern ist. Entsprechend kann die amorphe Hülle einem Oxid zugeschrieben werden, wie es auch schon in Tian *et al.* [98] gezeigt wurde. Da das Anregungsvolumen des Elektronenstrahls die Dicke der Hülle übersteigt und somit Elektronen im Kern angeregt werden, kann die genaue Zusammensetzung der Hülle nicht bestimmt werden.

9.3.2 Seebeckkoeffizient

Die Thermospannung V_S mehrerer Nanodrähte wurde als Funktion des Heizstromes I durch die Mikroheizer H_l und H_r gemessen und ist exemplarisch für NW1 im inneren Graphen der Abb. 44 gezeigt. Das quadratische Verhalten von V_S und der Vorzeichenwechsel beim Wechsel des Mikroheizers sind charakteristisch für den Seebeckeffekt. Mit der Kalibration der Pt-Widerstandsthermometer T_l und T_r , welche analog in Kapitel 7 durchgeführt wurde, kann der Temperaturunterschied δT zwischen den beiden Biegebalken bestimmt werden.

In Abb. 44 wurden für die Nanodrähte NW1 und NW2 die gemessenen Werte für V_S als Funktion von δT aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen V_S und δT aus dessen Anstieg der Seebeckkoeffizient S bestimmt wer-

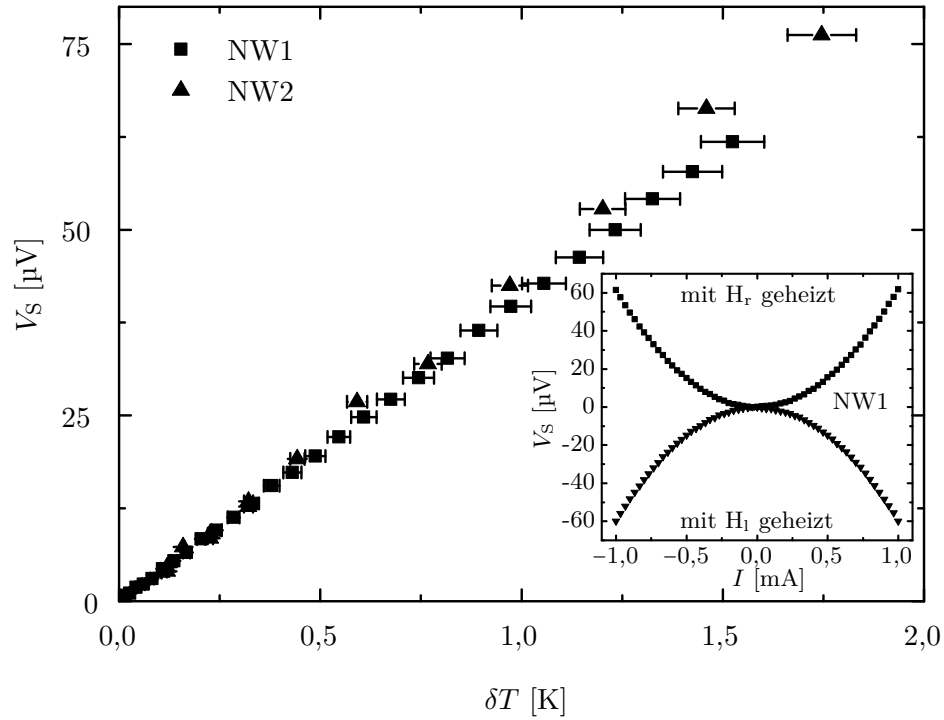


Abbildung 44: Die gemessenen Seebeckspannungen V_S sind als Funktion des Temperaturunterschieds δT für NW1 und NW2 gezeigt. Der innere Graph zeigt V_S als Funktion der Heizleistung für die Heizer H_r und H_l [84].

den kann. Entsprechend der Messanordnung mit dem Nanodraht zwischen den Pt-Elektroden und der Referenzspannung (low) auf der kalten Seite ergibt sich $S = S_{\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}} - S_{\text{Pt}} = -dV_S/d\delta T$. Die Raumtemperaturmessungen der vollständig charakterisierten Nanodrähte NW1 und NW2 ergeben $S_{\text{NW1}} = (-41 \pm 1) \mu\text{V K}^{-1}$ und $S_{\text{NW2}} = (-45 \pm 1) \mu\text{V K}^{-1}$. Beide Nanodrähte zeigen n -Typ-Verhalten, welches durch Messungen an weiteren Nanodrähten (NW3, NW5, NW6) bestätigt werden konnte. Diese Messungen der Seebeckkoeffizienten sind in Abb. 45 zusammengefasst. Die Nanodrähte NW1 bis NW3 und NW5 zeigen vergleichbare Seebeckkoeffizienten, wohingegen NW6 einen betragsmäßig kleineren Seebeckkoeffizienten zeigt. Für NW6 wurde die Temperaturabhängigkeit von $S(T_B)$ gemessen. Mit fallender Temperatur steigt der Betrag von S auf $36 \mu\text{V K}^{-1}$ bei etwa 200 K. Für Temperaturen < 200 K nimmt der Betrag von S ab und läuft für kleine Temperaturen gegen null. Gezeigt ist weiterhin eine theoretisch berechnete Kurve für S für das halbunendliche Bi_2Te_3 mit zusätzlichen Oberflächenzuständen, wobei die Ladungsträgerkonzentration des Volumenmaterials $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beträgt [99]. Das charakteristische Verhalten des berechneten Seebeckkoeffizienten des halbunendlichen Bi_2Te_3 -Volumenmaterials mit Oberflächenzustand ist vergleichbar mit dem Seebeckkoeffizienten von NW6. Die Diskussion dieser Ergebnisse wird in Kapitel 11 geführt.

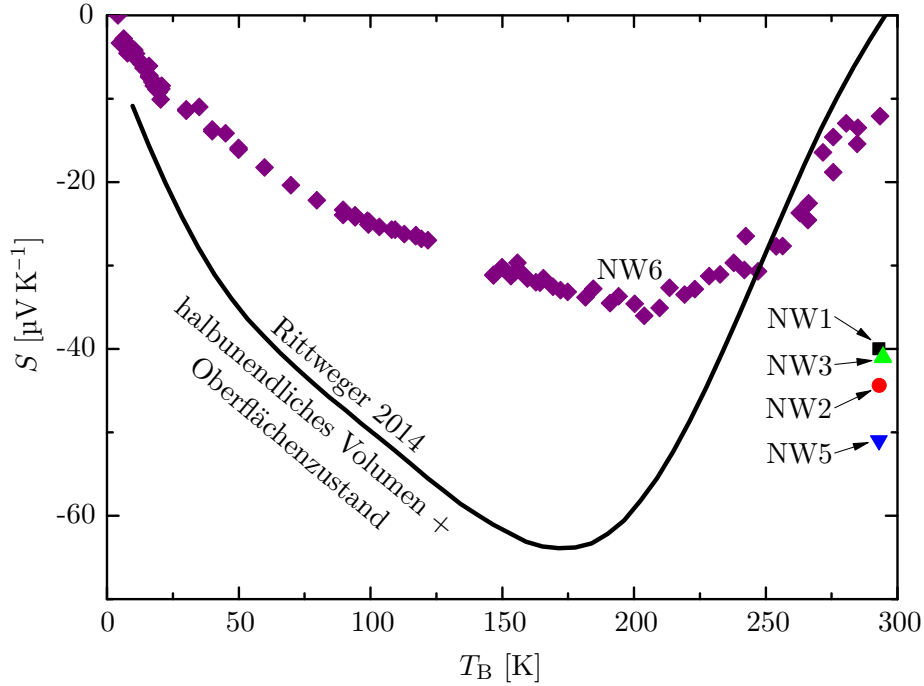


Abbildung 45: Zusammenfassung der gemessenen Seebeckkoeffizienten von Bismut-telluridnanodrähten als Funktion der Badtemperatur. Zum Vergleich ist ein berechneter Temperaturverlauf des Seebeckkoeffizienten des halbumendlichen Bi_2Te_3 unter Berücksichtigung einer Oberflächenleitfähigkeit gezeigt [99]. Die Seebeckkoeffizienten der Nanodrähte sind im Vergleich zum Bi_2Te_3 -Volumenmaterial ($|S| \approx 200 \mu\text{V}$) verringert.

9.3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ der Nanodrähte wurden Gleichstrommessungen in Vierpunktkonfiguration durchgeführt. Die daraus resultierenden Strom-Spannungskennlinien zeigen ohmsches Verhalten und sind exemplarisch für NW1 und NW2 in Abb. 46 gezeigt. Aus den Anstiegen der Strom-Spannungskennlinien wurden die Widerstände der Nanodrähte bestimmt. Für Raumtemperatur ergeben sich $R_{\text{NW1}} = (1632 \pm 1) \Omega$ für NW1 und $R_{\text{NW2}} = (2035 \pm 1) \Omega$ für NW2. Zum Vergleich der Materialeigenschaften einzelner Nanodrähte wird die elektrische Leitfähigkeit betrachtet, in welche die Geometrie der Nanodrähte eingeht. Die TEM-Untersuchung hat gezeigt, dass $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte eine etwa 5 nm dicke Hülle aus oxidiertem Material besitzen (siehe Kapitel 9.3.1). Die elektrischen Leitfähigkeiten der Oxide Bi_2O_3 ($\sigma \approx 1 \times 10^{-12} \text{ S m}^{-1}$) und TeO_2 ($\sigma \approx 1 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$) sind sehr gering im Vergleich zur elektrischen Leitfähigkeit des Bi_2Te_3 -Volumenmaterials [100, 101], sodass die Hülle nicht zum Transport beiträgt. Dementsprechend muss der effektive Kerndurchmesser d_c zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet

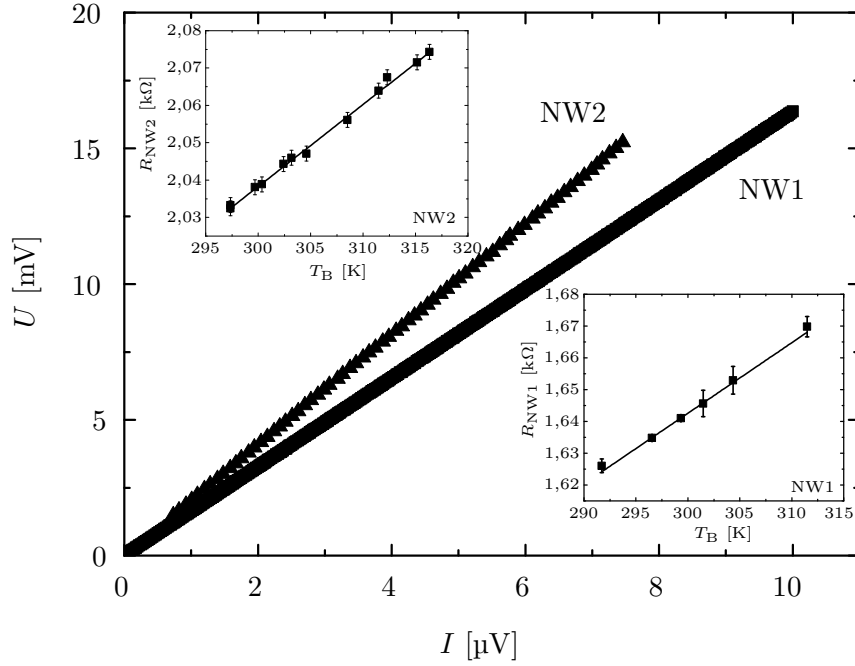


Abbildung 46: Bei Raumtemperatur und in Vierpunktkonfiguration gemessene Strom-Spannungskennlinien von NW1 und NW2. Die inneren Graphen zeigen die zugehörigen Widerstände beider Nanodrähte als Funktion von T_B [84].

werden. Hierzu wird $d(l)$ in der Gleichung (80) durch $(d(l) - 10 \text{ nm})$ substituiert. Die resultierenden effektiven Kerndurchmesser d_c sind zusammen mit den Längen der Nanodrähte NW1 bis NW6 in der Tabelle 6 zusammengefasst. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte wurden mit Gleichung (79) bestimmt und sind ebenfalls in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Nanodrahtgeometrien und der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte NW1 bis NW5 wurden in Vierpunktkonfiguration, die elektrische Leitfähigkeit von NW6 in Zweipunktkonfiguration bestimmt.

Probe	d_c [nm]	l_0 [μm]	$\sigma [10^5 \text{ S m}^{-1}]$
NW1	270 ± 20	$12,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$
NW2	177 ± 3	$11,3 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$
NW3	260 ± 30	$11,6 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$
NW4	240 ± 20	$12,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$
NW5	270 ± 30	$9,0 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,3$
NW6	300 ± 60	$10,7 \pm 0,7$	$0,4 \pm 0,2$

Es ist hervorzuheben, dass die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit eine sehr hohe Genauigkeit besitzt, da die Widerstände in Vierpunktkonfiguration gemessen (außer NW6) und die Geometrien der Nanodrähte detailliert vermessen wurden. Der angegebene Fehler resultiert aus der Gesamtheit der Unsicherheiten, wobei die Unsicherheit in der Geometrie den Gesamtfehler maßgeblich bestimmt.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes α_{NW} wurde aus Widerstandsmessungen bei verschiedenen Umgebungstemperaturen im Bereich von 292 K bis 318 K bestimmt. Die gemessenen Widerstände von NW1 und NW2 sind in den inneren Graphen der Abb. 46 gezeigt und zeigen metallisches Verhalten. Die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands wurden zu $\alpha_{NW1} = \frac{1}{R_{NW1}} \frac{dR_{NW1}}{dT_B} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{NW2} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.

9.3.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ der Nanodrähte wurde mittels der 3ω -Methode in Vierpunktkonfiguration bestimmt [102, 103]. Die erste Harmonische $U_{1\omega}$ und die dritte Harmonische $U_{3\omega}$ des Spannungsabfalls über den Nanodrähten wurden als Funktion der Frequenz ν und der Anregungsspannung gemessen. Die Abb. 47 zeigt den gemessenen Real- und Imaginärteil von $U_{3\omega}$ als Funktion von $\nu = \omega/(2\pi)$ und vergleicht diese mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen theoretischen Verlauf.

Der theoretische Verlauf von $U_{3\omega}$ zeigt ein Tiefpassverhalten mit der Grenzfrequenz $\nu_g \approx 3 \text{ kHz}$. Dementsprechend bildet der Realteil von $U_{3\omega}$ für kleine Frequenzen $\nu < \nu_g$ ein Plateau aus und fällt für große Frequenzen $\nu > \nu_g$ auf null ab. Der Imaginärteil von $U_{3\omega}$ zeigt bei ν_g ein Maximum und fällt für kleine und große Frequenzen auf null ab. Aus der Höhe des Plateaus des Realteils lässt sich die Wärmeleitfähigkeit λ des Nanodrahtes mit Gleichung (64) bestimmen, wobei die Anregungsspannung bei fester Frequenz ν_{exp} wie unten gezeigt variiert wird. Da Gleichung (64) nur für kleine Frequenzen gilt, ist im Experiment sicherzustellen, dass sich $\text{Re}(U_{3\omega}(\nu))$ im Plateaubereich ($\nu_{\text{exp}} \ll \nu_g$), hier also zwischen 5 Hz und 300 Hz, befindet (grün gekennzeichnete Bereich in Abb. 47). Hier wurde die Frequenz $\nu_{\text{exp}} = 11,1 \text{ Hz}$ für die Bestimmung von λ gewählt.

Die Position von ν_g ist durch die Diffusivität κ und die Probenlänge l_0 bestimmt. Für die Diffusivität von $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Volumenmaterial ($\kappa = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [104]) liegt die erwartete Grenzfrequenz bei etwa 6 kHz (grau gestrichelte und grau gepunktete Linie in Abb. 47). Die Messwerte für den Real- und Imaginärteil liegen nicht auf dem erwarteten Frequenzverlauf, zeigen jedoch qualitativ das gleiche Verhalten mit reduzierter Grenzfrequenz. Unter Verwendung der geometrischen und physikalischen Parameter ergibt die Anpassung der Messdaten eine reduzierte Diffusivität von $\kappa \approx 0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Es ist anzumerken, dass der Messaufbau selbst eine Kapazität darstellt und eine Dämpfung in der ersten Harmonischen bei Frequenzen $\nu > 2 \text{ kHz}$

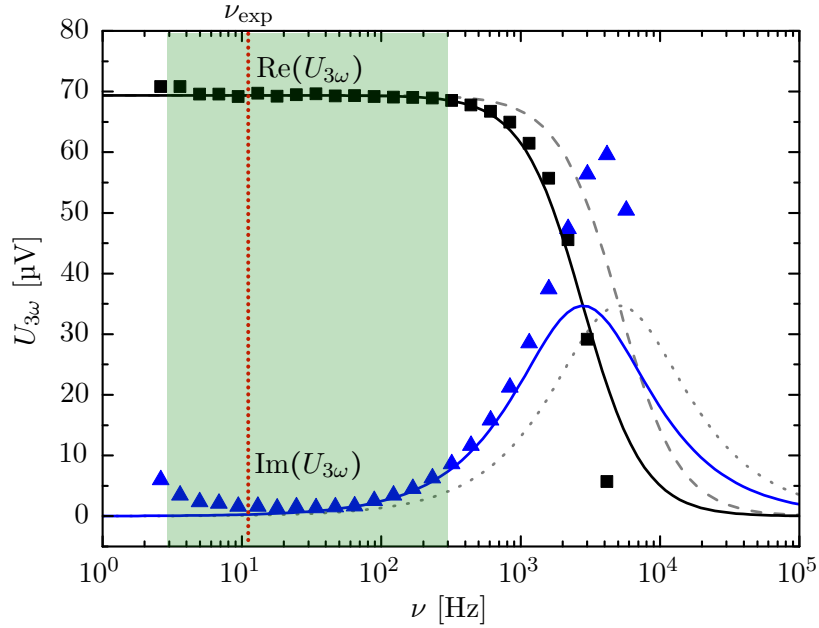


Abbildung 47: Gezeigt sind die Messwerte des Realteils (■) und des Imaginärteils (▲) von $U_{3\omega}$ als Funktion der Frequenz ν . Aus der Diffusivität des Volumenmaterials und den geometrischen Abmessungen des Nanodrahtes ergibt sich jeweils das Frequenzverhalten, welches durch die grau gestrichelte und grau gepunktete Linie dargestellt ist. Die durchgezogenen Linien wurden für Frequenzen $\nu < 2$ kHz an die Messdaten angepasst und ergeben eine reduzierte Diffusivität von $\kappa \approx 0,55 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Im grün markierten Frequenzbereich kann λ mittels Gleichung (64) bestimmt werden. Die hier verwendete Frequenz $\nu_{\text{exp}} = 11,1 \text{ Hz}$ ist durch die rot gepunktete Linie gekennzeichnet.

beobachtet wurde. In diesem Bereich weicht die gemessene Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils von der Theorie ab. Daher konnten die Messdaten nur für $\nu < 2$ kHz angepasst werden.

Die Abb. 48 zeigt $U_{3\omega}$ als Funktion von $U_{1\omega}^3$ bei konstantem $\nu_{\text{exp}} = 11,1 \text{ Hz}$ für NW1 und NW2. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen $U_{3\omega}$ und $U_{1\omega}^3$, aus dessen Anstieg die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (64) berechnet werden kann. Da die $U_{3\omega}$ -Spannungen bei kleinen Anregungsspannungen ein zufälliges Rauschen von etwa $2 \mu\text{V}$ zeigten, wurden für die Auswertung nur $U_{3\omega}$ -Spannungen in Betracht gezogen, die einen mittleren Temperaturanstieg des Nanodrahtes ΔT von mindestens 1 K verursachen. Somit ergibt sich für NW1 eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{\text{NW1}} = (0,9 \pm 0,2) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und für NW2 von $\lambda_{\text{NW2}} = (2,0 \pm 0,1) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Wärmeleitfähigkeit des rauen Nanodrahtes (NW1) ist um 55 % im Vergleich zum glatten Nanodraht (NW2) reduziert. Unter Berücksichtigung aller $U_{3\omega}$ -Spannungen

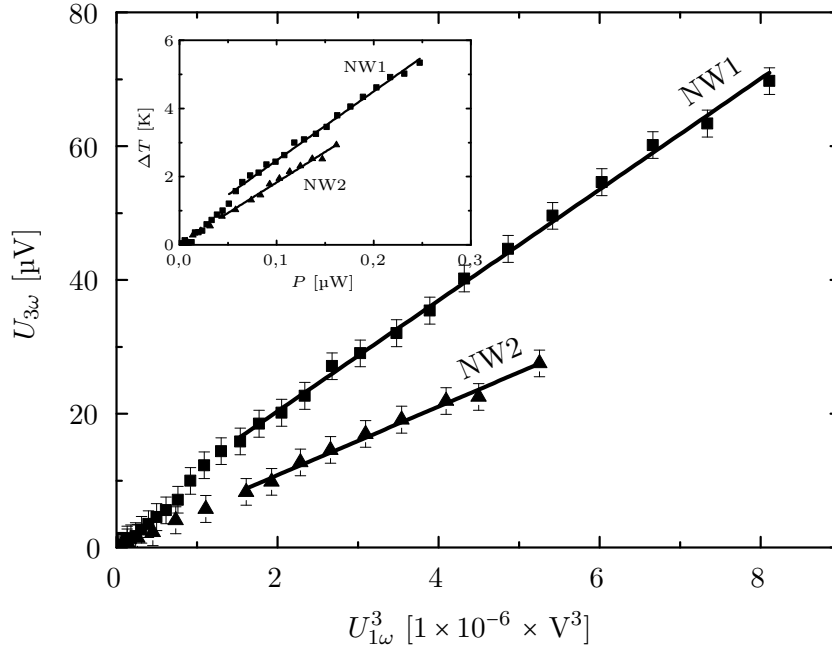


Abbildung 48: Gemessene dritte Harmonische $U_{3\omega}$ als Funktion der ersten Harmonischen zur dritten Potenz $U_{1\omega}^3$. Der innere Graph zeigt die mittlere Temperaturerhöhung, welche mit Gleichung (62) ermittelt wurde, als Funktion der elektrischen Leistung P [84].

würde sich für NW1 eine geringere Wärmeleitfähigkeit von $0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergeben.

Im Gegensatz zum elektrischen Transport kann der thermische Transport auch in der oxidierten Hülle als paralleler Wärmestrom stattfinden. Die Wärmeleitfähigkeit der Oxide wird mit $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angegeben [100, 105]. Da die Oxidhülle in amorpher Form vorliegt, wird deren Wärmeleitfähigkeit geringer ausfallen. Daraus ergibt sich eine maximale Unsicherheit von etwa 10 %. Diese Unsicherheit liegt in der Größenordnung der Unsicherheit, welche durch die Bestimmung der Geometrie zustande kommt.

10 Modell und Simulationen zur Interpretation der Temperaturerhöhung stromdurchflossener, durchmesservariierter Nanodrähte

Nachdem die Wärmeleitfähigkeit des durchmesservariierten Nanodrahtes in Kapitel 9.3.4 mithilfe der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung und unter Verwendung des effektiven Durchmessers d_{eff} bestimmt wurde, wird im Folgenden ein Modell entwickelt, mit welchem der Einfluss einer Durchmesservariation auf die lokale Temperaturerhöhung $\tilde{T}(l)$ und somit auf die mittlere Temperaturerhöhung ΔT untersucht werden kann. Somit kann ermittelt werden, für welche Nanodrahtgeometrien die Verwendung von d_{eff} gerechtfertigt ist. Zunächst soll das entwickelte Modell numerisch an einem einfachen Modellnanodraht mit einer einzelnen Einkerbung getestet werden. Für diesen wurde die eindimensionale (1D) Wärmeleitungsgleichung sowohl mit dem im Anhang gezeigten MATLAB-Programm als auch mit der Software COMSOL Multiphysics[®] (Version 4.4) gelöst. Die dreidimensionale (3D) Lösung des Problems wurde zusätzlich mithilfe von COMSOL Multiphysics[®] untersucht.

Da in dieser Arbeit sowohl glatte als auch Nanodrähte mit einer ausgeprägten Durchmesservariation behandelt werden, ist der Einfluss von Einkerbungen auf die lokale Temperaturerhöhung und letztendlich auf ΔT von besonderem Interesse. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die direkte Bestimmung von λ aus ΔT für Sonderfälle wie den homogenen zylindrischen Nanodraht möglich ist. Weiterhin wird das Vorgehen für Nanodrähte mit einer Durchmesserverteilung beschrieben. Hierfür wird ein Modell zum Wärmetransport in durchmesservariierten Nanodrähten aufgestellt und numerisch behandelt.

10.1 Modell zur Bestimmung der Temperaturerhöhung stromdurchflossener, durchmesservariierter Nanodrähte

Wenn ein Nanodraht mit einem konstanten Stromfluss I geheizt wird, stellt sich im stationären Fall eine lokale Temperaturerhöhung $\tilde{T}(l)$ ein, welche zu einer mittleren Temperatur T_{NW} über dem Nanodraht führt. Die mittlere Temperaturerhöhung des Nanodrahtes gegenüber der Badtemperatur T_{B} sei $\Delta T = T_{\text{NW}} - T_{\text{B}}$. Im Allgemeinen ist $\tilde{T}(l)$ eines geheizten Nanodrahtes und somit auch ΔT durch die elektrische Leitfähigkeit sowie die Wärmeleitfähigkeit des Nanodrahtes, durch dessen Geometrie und durch I bestimmt. Dementsprechend können aus der Temperaturerhöhung Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften geschlossen werden. Zur Bestimmung der mittleren Temperaturerhöhung ΔT wurden mehrere experimentelle Ansätze auf Grundlage von Gleich- und Wechselstrommessungen vorgestellt und auf glatte Nanodrähte angewendet [18, 19, 78]. Im Gegensatz dazu stellt die experimentelle Bestimmung des absoluten Temperaturprofils als Funktion des Ortes für Nanodrähte eine besondere Herausforderung dar. In Übereinstimmung mit der Theorie konnte an

glatten Si-Nanodrähten ein parabolisches Temperaturprofil als Funktion des Ortes gemessen werden [106].

Zur Bestimmung von ΔT wird der thermische Transport eines Nanodrahtes mit einer allgemeinen Durchmesserverteilung $d(l)$ entlang der Raumrichtung l betrachtet. Die Ideen hierzu basieren auf Völklein *et al.* [18]. Eine schematische Darstellung hierfür ist in Abb. 49 gezeigt.

Es wird angenommen, dass der Nanodraht aus N zylindrischen Teilstücken der Länge dl zusammengesetzt werden kann und die Indizierung der Teilstücke durch i erfolgt. Entsprechend gelte $l_i = i dl$. Die Teilstücken besitzen die Durchmesser d_i , die Querschnittsflächen A_i , die elektrische Leitfähigkeit σ_i und die Wärmeleitfähigkeit λ_i . Das Volumen eines Teilstücks ist durch $dV_i = A_i dl$ gegeben. Die Enden des Nanodrahtes sind mit einer Wärmesenke verbunden, die sich auf der Temperatur T_B befindet. Bei einem elektrischen Strom I durch den Nanodraht wird in jedem Teilstück die Joulsche Wärme $\dot{Q}_{J,i}$ umgesetzt. Diese Wärme kann durch Wärmeleitung ($\dot{Q}_{c,i}$) an Nachbarstücke gegeben oder durch Wärmestrahlung ($\dot{Q}_{R,i}$) an die Umgebung abgegeben werden. Unter Beachtung der Energieerhaltung gilt

$$\dot{Q}_{J,i} = \dot{Q}_{R,i} + \dot{Q}_{C,i}, \quad (81)$$

wobei sich $\dot{Q}_{J,i}$ durch die im Teilstück umgesetzte elektrische Leistung P_i

$$\dot{Q}_{J,i} = P_i = I^2 R_i = \frac{I^2 dl}{A_i \sigma_i} \quad (82)$$

ergibt und R_i der Widerstand des Teilstücks ist [18]. Der Wärmestrom durch ein

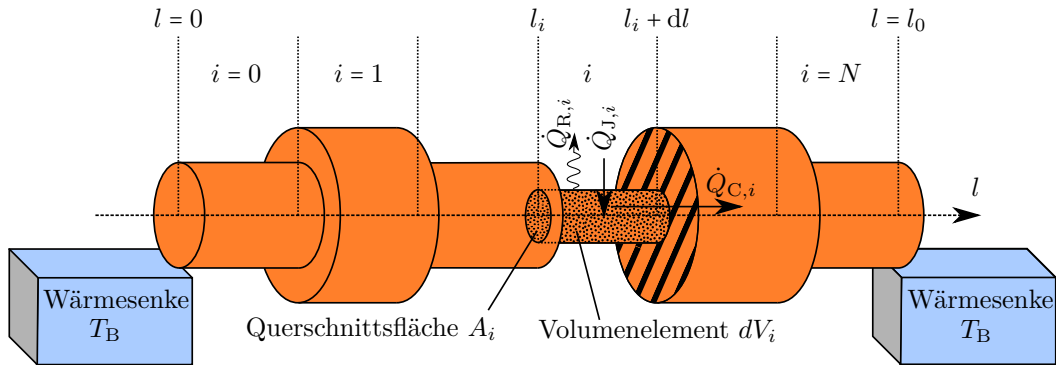


Abbildung 49: Das Modell eines durchmesservariierten Nanodrahtes mit N Teilstücken der Länge dl ist dargestellt.

Teilstück wird durch die Wärmeleitungsgleichung

$$\dot{Q}_{C,i} = -\lambda_i A_i \frac{d^2 \Delta \tilde{T}_i}{dl^2} dl \quad (83)$$

beschrieben (siehe Gleichung (30) in Kapitel 2.4), wobei $\Delta \tilde{T}_i = \tilde{T}_i - \tilde{T}_{i+1}$ die Temperaturdifferenz innerhalb des Teilstücks darstellt. Die $\tilde{T}_i = \tilde{T}(l_i)$ stellen die lokale Temperaturerhöhung an der Position l_i dar. Die Wärmestrahlung $\dot{Q}_{R,i}$ kann mit der Stefan-Boltzmann-Gleichung

$$\dot{Q}_{R,i} = \epsilon \sigma_{SB} (\tilde{T}_i^4 - T_B^4) d_i \pi dl \quad (84)$$

bestimmt werden. Hierbei ist ϵ die Emissivität und σ_{SB} die Stefan-Boltzmann-Konstante. Durch Einsetzen der Gleichungen (82), (83) und (84) in Gleichung (81) ergibt sich eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung die lokale Temperaturerhöhung $\tilde{T}(l)$ ist. Die mittlere Temperaturerhöhung ΔT des Nanodrahtes kann durch den Mittelwert

$$\Delta T = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} \tilde{T}(l) dl \approx \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \tilde{T}_i \quad (85)$$

aus den gegebenen $\tilde{T}(l)$ bestimmt werden. Da die Wärmestrahlung für Nanodrähte dieser Arbeit wie in Kapitel 5.3 beschrieben vernachlässigt werden kann, kann Gleichung (81) für $\dot{Q}_{R,i} \rightarrow 0$ betrachtet werden. Das Einsetzen der Gleichungen (82) und (83) in Gleichung (81) ergibt umgestellt

$$-\frac{d^2 \Delta \tilde{T}_i}{dl^2} = \frac{I^2}{A_i \sigma_i \lambda_i} = \frac{I^2 R_i}{\lambda_i A_i dl} = \frac{I^2 R_i}{\lambda_i V_i} \equiv j_i. \quad (86)$$

Die Gleichung (86) stellt die Poissongleichung dar, deren Lösung die lokale Temperaturerhöhung $\tilde{T}(l)$ ergibt. Für den Spezialfall des homogenen zylindrischen Nanodrahtes erhält man als Lösung eine parabolische lokale Temperaturerhöhung als Funktion des Ortes l , welche durch

$$\tilde{T}(l) = \frac{I^2 R_{NW}}{2\lambda V} ((l_0 - l)l) \quad (87)$$

beschrieben wird. Die mittlere Temperaturerhöhung ΔT erhält man durch Integration von $\tilde{T}(l)$ entsprechend der Gleichung (85). Das Ergebnis entspricht dem der Gleichung (63) in Kapitel 5.3, sofern die Wärmestrahlung vernachlässigt wird ($q \rightarrow 0$).

Für den inhomogenen Nanodraht mit variablem Durchmesser kann die Poissongleichung numerisch gelöst werden. Hierzu wird die zweite Ableitung

$$-\frac{d^2 \Delta \tilde{T}_i}{dl^2} \approx -\frac{\tilde{T}_{i+1} - 2\tilde{T}_i + \tilde{T}_{i-1}}{dl^2} = j_i \quad (88)$$

als finite Differenz genähert [107]. Für alle Teilstücke ergibt sich ein Gleichungssystem mit N Gleichungen der Form

$$\mathcal{A}\vec{T} = \vec{j} \quad (89)$$

mit

$$\mathcal{A} = \frac{1}{dl^2} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}; \quad \vec{T} = \begin{pmatrix} \tilde{T}_0 \\ \tilde{T}_1 \\ \vdots \\ \tilde{T}_i \\ \vdots \\ \tilde{T}_{N-1} \\ \tilde{T}_N \end{pmatrix}; \quad \vec{j} = \begin{pmatrix} j_0 \\ j_1 \\ \vdots \\ j_i \\ \vdots \\ j_{N-1} \\ j_N \end{pmatrix}. \quad (90)$$

Unter Beachtung der Randbedingungen $\tilde{T}_0 = T_B$ und $\tilde{T}_N = T_B$ erhält der Lösungsvektor des Gleichungssystems die lokale Temperatur des Nanodrahtes. Alternativ kann für die Randbedingungen $\tilde{T}_0 = 0$ und $\tilde{T}_N = 0$ eingesetzt werden, sodass die Lösung direkt $\tilde{T}(l)$ liefert. Das Gleichungssystem (90) lässt sich recht elegant in MATLAB (The MathWorks GmbH) lösen, wie das Programm im Anhang verdeutlicht.

10.2 Temperaturprofile von Nanodrähten gleichen effektiven Durchmessers

Zur Untersuchung des in Kapitel 10.1 gezeigten Modells soll die Temperaturerhöhung an einem einfachen Modellnanodraht mit einer einzelnen Einkerbung betrachtet werden. Dieser habe die Länge l_0 sowie eine einzelne Einkerbung des Durchmessers d_k mit der Länge l_k , welche sich an der Position l_p befindet. Die äußeren Segmente des Nanodrahtes haben den Durchmesser d_g . Der Modellnanodraht und dessen geometrischen Abmessungen sind in Abb. 50 schematisch dargestellt.

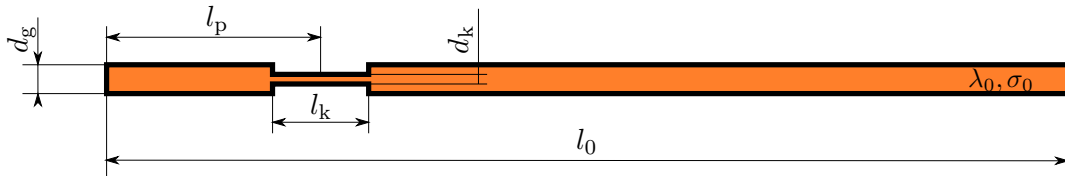


Abbildung 50: Gezeigt ist die schematische Darstellung des Modellnanodrahtes mit einer einzelnen Einkerbung. Die Länge des Nanodrahtes sei l_0 , dessen äußerer Durchmesser d_g . Die Einkerbung habe den Durchmesser d_k und die Länge l_k und befinde sich an der Position l_p . Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit seien σ_0 und λ_0 .

Die Größen l_0 , l_k und d_g wurden im Modell fix angenommen und hatten bei den numerischen Berechnungen die Größen $l_0 = 10 \mu\text{m}$, $l_k = 1 \mu\text{m}$ und $d_g = 300 \text{ nm}$. Weiterhin wurden eine homogene und isotrope elektrische Leitfähigkeit $\sigma_0 = 1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$, eine Wärmeleitfähigkeit $\lambda_0 = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und ein Strom $I = 10 \mu\text{A}$ bei allen Berechnungen angenommen. Die Werte wurden in der Größenordnung der durchgeführten Experimente an durchmesservariierten $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten gewählt.

In Abb. 51 sind die berechneten Temperaturerhöhungen $\tilde{T}(l)$ der 1D- und 3D-Simulationen zweier Modellnanodrähte NW_I und NW_II mit je einer Einkerbung des Durchmessers $d_k = 100 \text{ nm}$ und der Länge $l_k/l_0 = 0,1$ für zwei verschiedene Positionen l_p als Funktion des relativen Ortes l/l_0 gezeigt. Man sieht, dass die maximalen Temperaturen in der Nähe der Einkerbungen liegen und für die 1D- und 3D-Lösungen unterschiedlich ausfallen. Weiterhin sind die mittleren Temperaturerhöhungen ΔT als Funktion der relativen Einkerbungsposition l_p/l_0 als gestrichelte (1D-Lösung) und gepunktete (3D-Lösung) Linien dargestellt. Man sieht, dass sich die 1D- deutlich von den 3D-Lösungen in \tilde{T} und ΔT unterscheiden. Dieser Unterschied kann durch

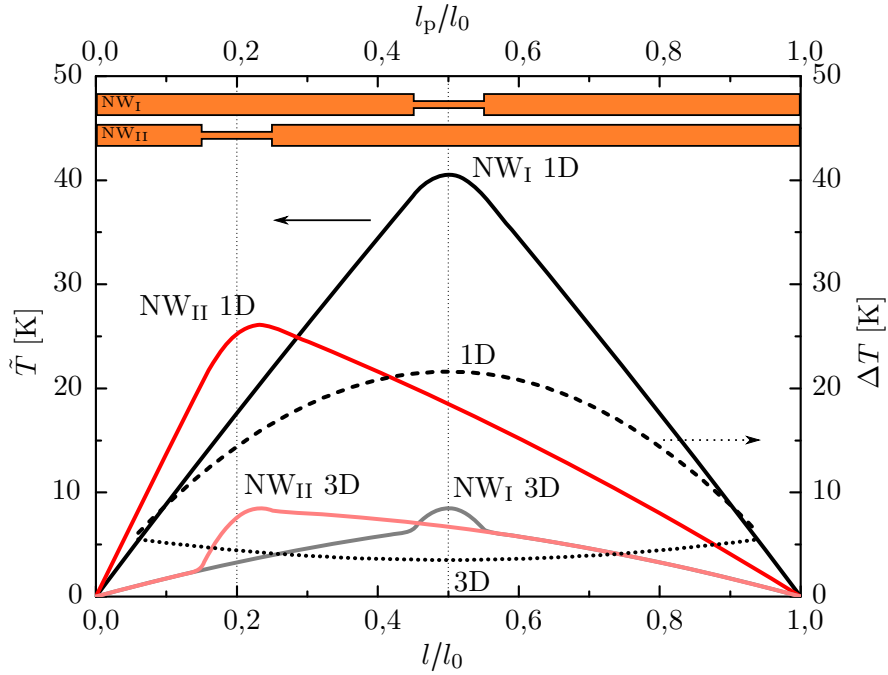


Abbildung 51: Die berechneten lokalen Temperaturerhöhungen \tilde{T} der geheizten, oben dargestellten Nanodrähte NW_I und NW_II sind als durchgezogene Linien gezeigt. Die mittleren Temperaturerhöhungen ΔT als Funktion der relativen Einkerbungsposition l_p/l_0 sind durch gestrichelte (1D) und gepunktete Linien (3D) dargestellt. Im Modellnanodraht beträgt die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_0 = 1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ und die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_0 = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Komponenten der elektrischen und thermischen Ströme in radialer Richtung erklärt werden, welche im 1D-Modell nicht berücksichtigt werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass ΔT als Funktion von l_p/l_0 bei der 1D-Lösung ein umgekehrtes Verhalten zur 3D-Lösung zeigt. Das heißt, je näher sich die Einkerbung am Rand des 1D-Nanodrahtes befindet, desto geringer ist ΔT , wohingegen ΔT im 3D-Nanodraht mit sinkendem l_p steigt. Hierbei konvergieren beide Lösungen für den Fall, dass sich die Einkerbung am Rand befindet. Der Unterschied verdeutlicht, dass die Wahl des Modells bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit aus der mittleren Temperaturerhöhung ΔT eine wichtige Rolle spielt.

Die Abb. 51 veranschaulicht weiterhin, dass Nanodrähte gleichen effektiven Durchmessers d_{eff} (definiert durch Gleichung (80)) verschiedene ΔT in Abhängigkeit von l_p zeigen können. Dies bedeutet, dass die Verwendung eines effektiven Durchmessers d_{eff} zu einem Fehler in der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ führen kann. Daher muss für eine vorliegende Nanodrahtmorphologie die Abweichung ermittelt werden, welche aus der Verwendung eines homogenen effektiven Durchmessers resultiert.

10.3 Fehlerabschätzungen unter Verwendung des effektiven Durchmessers

Zur Abschätzung des Fehlers, welcher sich aus der Verwendung von d_{eff} ergibt, wurden aus den berechneten ΔT des 1D- und 3D-Modells die Wärmeleitfähigkeiten λ_{1D} und λ_{3D} berechnet und mit der wahren Wärmeleitfähigkeit λ_0 verglichen. Die relativen Abweichungen λ_{1D}/λ_0 und λ_{3D}/λ_0 wurden als Funktion von d_k , l_k und l_p untersucht. Da die maximalen Abweichungen für mittig positionierte Einkerbungen $l_p/l_0 = 0,5$ auftreten (siehe Abb. 51 sowie im Anhang Abb. 76), werden diese im Folgenden als Funktion von d_k und l_k untersucht.

In Abb. 52 sind die Verhältnisse λ_{1D}/λ_0 und λ_{3D}/λ_0 als Farbcodierung über dem relativen Durchmesser der Einkerbung d_k/d_g und der relativen Länge l_k/l_0 gezeigt. In Abb. 52(a) sieht man, dass λ_{1D} für eine mittig positionierte Einkerbung ($d_k < d_g$) in jedem Fall unterschätzt wird. Diese Unterschätzung fällt umso stärker aus, je kleiner d_k und je größer l_k ist. Für einen gewölbten Nanodraht ($d_k > d_g$) wird λ_{1D} immer überschätzt. Der weiß markierte Bereich in zeigt die am $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodraht gemessenen Durchmesser und Längen der Einkerbungen. Man sieht, dass die maximale Unterschätzung nicht mehr als etwa 5 % beträgt, sodass die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels des effektiven Durchmessers gerechtfertigt ist. Die durch die rote Isolinie gekennzeichneten Durchmesser-Längen-Kombinationen ergeben eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit um 50 % unter Verwendung des effektiven Durchmessers. Da diese Durchmesser-Längen-Kombinationen weit außerhalb des beobachteten Bereichs liegen, kann die gemessene Reduktion der Wärmeleitfähigkeit hierdurch nicht erklärt werden.

Das bereits in Abb. 51 beobachtete umgekehrte Verhalten zwischen dem 1D- und

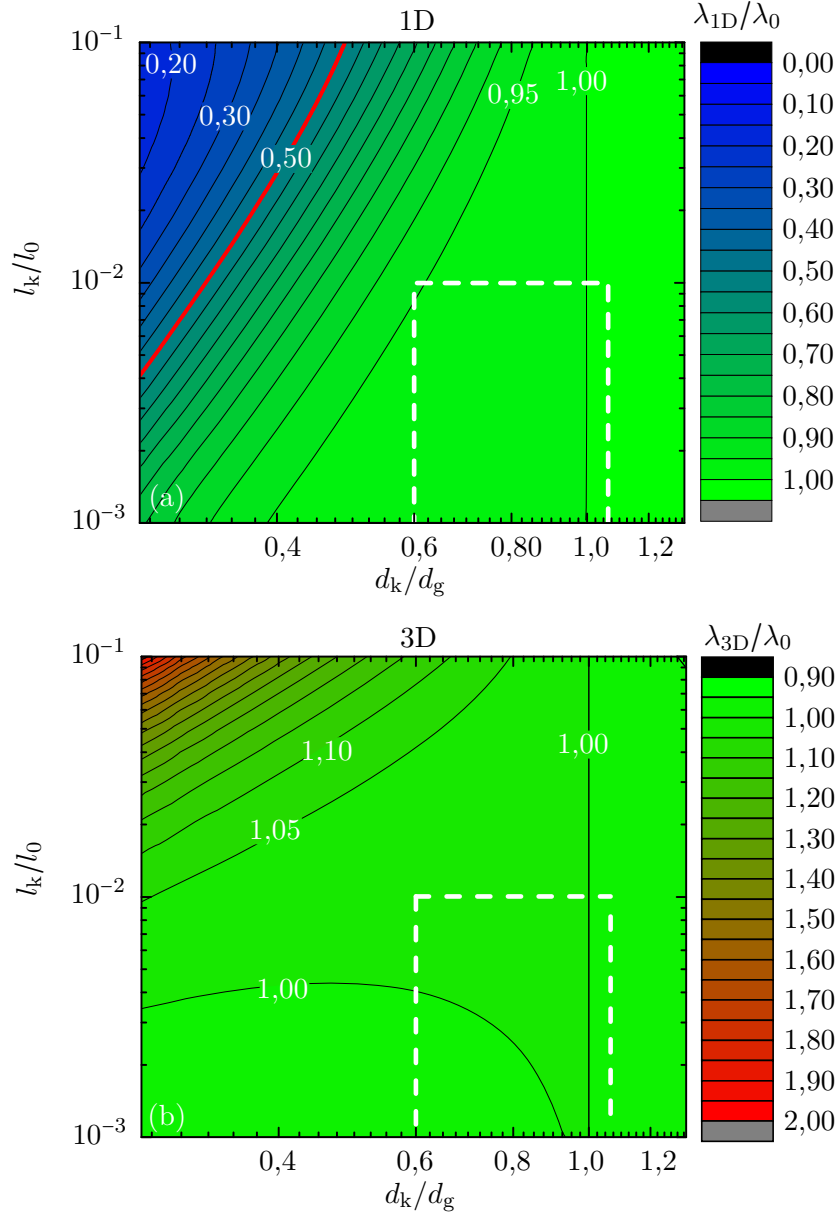


Abbildung 52: Es werden die relativen Abweichungen λ_{1D}/λ_0 und λ_{3D}/λ_0 der ermittelten Wärmeleitfähigkeit unter Verwendung von d_{eff} als Funktion von d_k/d_g und l_k/l_0 für (a) die 1D- und (b) die 3D-Simulation gezeigt. Der weiß markierte Bereich zeigt jeweils die beobachtete Durchmesser-Längen-Variation der durchmesservariierten $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte. Die rote Isolinie in (a) stellt Durchmesser-Längen-Kombinationen mit einer um 50 % reduzierten Wärmeleitfähigkeit dar. Diese Durchmesser-Längen-Kombinationen liegen jedoch nicht im markierten Bereich und können daher die gemessene Reduktion von λ in durchmesservariierten Nanodrähten nicht erklären.

dem 3D-Modell spiegelt sich auch in Abb. 52(b) wider, sodass die Überschätzung umso stärker ausfällt, je kleiner d_k und je größer l_k ist. Für sehr kurze Einkerbungs-längen ($l_k/l_0 < 5 \times 10^{-3}$) erhält man im 3D-Modell für bestimmte Durchmesser die korrekte Wärmeleitfähigkeit (Isolinie für $\lambda_{3D}/\lambda_0 = 1$). Im weiß umrandeten Bereich der beobachteten Einkerbungsgeometrien beträgt die Abweichung für die Wärmeleitfähigkeit nicht mehr als 1 %. Dementsprechend ist die Anwendung der 3ω -Methode unter Verwendung des effektiven Durchmessers für die vorliegende Geometrie sowohl im 1D- als auch im 3D-Modell gerechtfertigt. Der Einfluss der Einkerbungsposition l_p und des Durchmessers d_k ist für das 1D- und 3D-Modell im Anhang in den Abb. 76 und 77 gezeigt und weiterführend diskutiert.

10.4 Unterschied zwischen dem eindimensionalen und dem dreidimensionalen Modell

In Abb. 53 ist der relative Unterschied zwischen der 1D- und der 3D-Lösung für eine mittig positionierte Einkerbung als Funktion von d_k/d_g und l_k/l_0 gezeigt. Man sieht, dass beide Lösungen nur für den glatten Nanodraht ($d_k = d_g$) übereinstimmen. Weiterhin erkennt man, dass die 1D-Lösung immer kleinere Wärmeleitfähigkeiten als die 3D-Lösung ergibt. Die größten Unterschiede ergeben sich für sehr lange Einkerbungen mit kleinen Durchmessern, sodass für diese die Wahl der Dimensionalität zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit relevant wird. Hier ist dies nicht

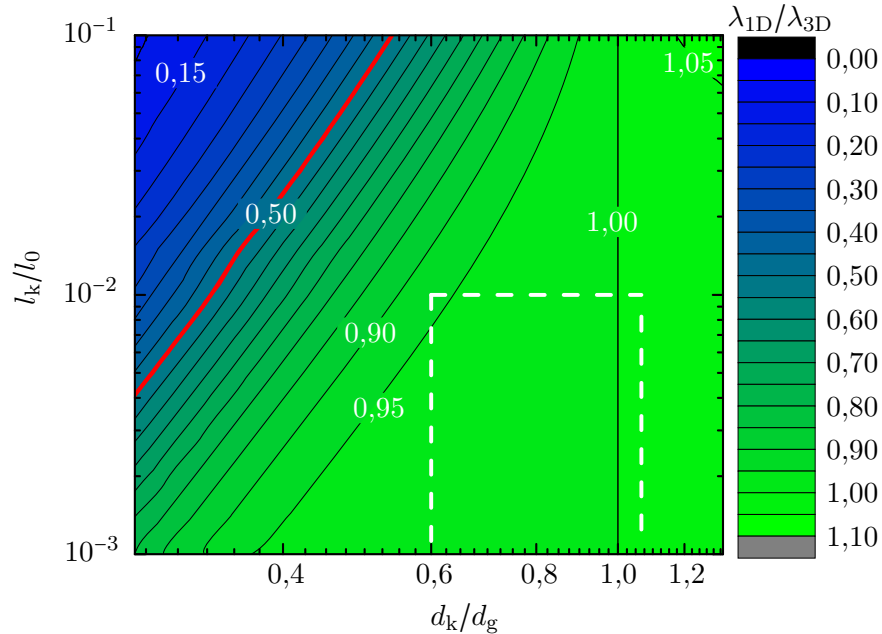


Abbildung 53: Gezeigt ist der relative Unterschied zwischen der Wärmeleitfähigkeit der 1D-Simulation in Bezug auf die 3D-Simulation.

erforderlich, da der Unterschied zwischen der 1D- und der 3D-Lösung für die gemessenen Durchmesserverteilungen weniger als 10 % beträgt (linke obere Ecke des weiß markierten Bereichs in Abb. 53). Es ist anzumerken, dass sich die hier gezeigten Abweichungen zur Veranschaulichung nur auf eine einzelne mittige Einkerbung beziehen. Der Einfluss der Einkerbungsposition l_p ist im Anhang in Abb. 76 gezeigt. Zur detaillierten Diskussion muss der Fehler, welcher durch die Verwendung von d_{eff} und des 1D-Modells zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit entsteht, anhand der genauen Geometrie des Nanodrahtes bestimmt werden, wie es später in Abb. 57 in Kapitel 11.3 gezeigt wird.

11 Diskussion der morphologischen, strukturellen, chemischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Bismuttelluridnanodrähten

11.1 Morphologie, strukturelle und chemische Zusammensetzung

Die TEM-Charakterisierung der templatgewachsenen Nanodrähte hat gezeigt, dass diese eine unterschiedliche Oberflächenmorphologie aufweisen können, wie es zuvor in Chen *et al.* [108] beobachtet wurde. Hier wurden glatte Nanodrähte und Nanodrähte mit ausgeprägten Durchmesservariationen gefunden. Die Nanodrähte sind einkristallin und entlang der [110]-Richtung gewachsen. Die [110]-Richtung ist im Gegensatz zum möglichen Wachstum entlang der [210]-Richtung energetisch begünstigt [109], weshalb templatgewachsene $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte oftmals in [110]-Richtung vorliegen.

Die SAED- und HRTEM-Aufnahmen haben eine maximale Verkipfung des [110]-Reflexes von 15° in Bezug auf die Wachstumsrichtung des Nanodrahtes gezeigt. Die Drehung der Kristalle um die [110]-Achse beträgt weniger als 5° , sodass der elektrische und thermische Transport entlang des Nanodrahtes hauptsächlich parallel zu den Basalebeneen stattfindet. Korngrenzen wurden nur vereinzelt gefunden.

Auffällig bei den Nanodrähten mit ausgeprägter Durchmesservariation war, dass Einkerbungen bevorzugt auf einer Seite auftraten (vgl. Abb. 39(a)). Da REM-Querschnittsaufnahmen der leeren Template glatte Seitenwände gezeigt haben, kommen die Unterschiede in der Morphologie wahrscheinlich durch die unvollständige Füllung der porösen Template zustande. Für die durchmesservariieren Nanodrähte beginnt die Nukleation wahrscheinlich an einer glatten Seitenwand, da das Wachstum dort bevorzugt stattfindet. Dieses Verhalten kann zum Beispiel durch ein inhomogenes elektrisches Feld in der Pore zustande kommen. Das laterale Wachstum, also senkrecht zur Porenachse, könnte dann stabile Facetten ausbilden, deren Form von der Oberflächenenergie der gegenüberliegenden Wand und den Nachbarfacetten abhängt. Sofern das elektrische Feld in der Pore homogen ist und die Pore vom Boden aus vollständig bis zu den Porenwänden aufgefüllt wird, entstehen glatte Nanodrähte. Da innerhalb des gleichen Templates Nanodrähte verschiedener Morphologie gefunden wurden, sollten Ensemblemessungen mit Vorsicht interpretiert werden.

Von den thermoelektrisch charakterisierten Nanodrähten konnte die Zusammensetzung für NW1 und NW2 bestimmt werden. Beide Nanodrähte sind im selben Elektrolyt gewachsen und zeigen entlang ihrer Wachstumsrichtung eine homogene Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,69\pm0,02}\text{Te}_{0,31\pm0,02}$.

11.2 Vergleich der thermoelektrischen Messgrößen

Der Vergleich der thermoelektrischen Messgrößen der Nanodrähte NW1 und NW2 mit dem einkristallinen Volumenmaterial ist als Funktion des Te-Gehaltes in Abb. 54 gezeigt. Innerhalb der Zusammensetzung der Nanodrähte (orange gepunktete Linien) zeigt das einkristalline Volumenmaterial Seebeckkoeffizienten von $-213 \mu\text{V K}^{-1}$ bis $226 \mu\text{V K}^{-1}$ (Abb. 54(a)), elektrische Leitfähigkeiten von $0,5 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ bis $1,9 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ (Abb. 54(b)) und Wärmeleitfähigkeiten von $1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $2,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Abb. 54(c)) [14]. Man erkennt zunächst, dass die Ergebnisse für σ , λ und S in der Größenordnung der Werte des Volumenmaterials liegen. Man stellt jedoch fest, dass die Messwerte der Nanodrähte für die bestimmte Zusammensetzung nicht vollständig mit den Daten des Volumenmaterials übereinstimmen. So zeigt NW2 eine deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeit und NW1 eine stark verringerte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Volumenmaterial. Zur Überprüfung, ob eine andere Zusammensetzung die Messwerte erklären kann, wurde der Messwertbereich in Abb. 54 jeweils als orangener Bereich unabhängig von der Zusammensetzung gekennzeichnet. Überlappungen mit den Werten des Volumenmaterials zeigen mögliche Zusammensetzungen an und sind für σ , λ und S für NW1 als grüne Bereiche und für NW2 als rote Bereiche dargestellt. Wenn die Messwerte mit einer anderen Zusammensetzung erklärt werden könnten, würden bei gleichem Te-Anteil Bereiche der gleichen Farbe vorzufinden sein. Dies ist hier nicht der Fall. Dementsprechend können die gefundenen Abweichungen nicht mit anderen Zusammensetzungen erklärt werden.

Die Nanodrähte NW1 und NW2 stimmen in der Zusammensetzung und im Rahmen des Fehlers im Seebeckkoeffizienten überein (Abb. 54(a)). Der Seebeckkoeffizient zeigt n -Typ-Verhalten und einen Wert von $S \approx -45 \mu\text{V K}^{-1}$. Bei einer Justierung der Zusammensetzung aus den Seebeckkoeffizienten ergäbe sich für $\text{Bi}_{x_{\text{ad}}}\text{Te}_{1-x_{\text{ad}}}$ ein Bi-Anteil von $0,37 \leq x_{\text{ad}} \leq 0,38$. Dies entspricht einer fast intrinsischen Materialzusammensetzung. Wie in Abb. 54(a) gezeigt, können für fast intrinsisches $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ kleinste Änderungen der Zusammensetzung sehr große Änderungen in S hervorrufen. Der Literaturvergleich der Seebeckkoeffizienten von $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten ergibt, dass für $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte bisher ausschließlich n -Typ-Verhalten mit $0 > S > -75 \mu\text{V K}^{-1}$ beobachtet wurde. Hohe Seebeckkoeffizienten wie im Volumenmaterial konnten bei $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten bisher nicht beobachtet werden. Hierfür wird oftmals die nicht optimierte Zusammensetzung der Nanodrähte als Ursache genannt [13, 16, 72, 110, 111].

Eine Ursache für die geringen Seebeckkoeffizienten könnte das Vorliegen von Oberflächenzuständen sein [99, 112]. Insbesondere haben Berechnungen an Nanodrähten gezeigt, dass Oberflächenzustände selbst bei Raumtemperatur zu einer Reduktion des Seebeckkoeffizienten führen können [112]. Wie in Abb. 45 in Kapitel 9.3.2 gezeigt, sind die hier gemessenen Seebeckkoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit mit den berechneten Seebeckkoeffizienten des halbbunendlichen Bi_2Te_3 -Volumenmaterials

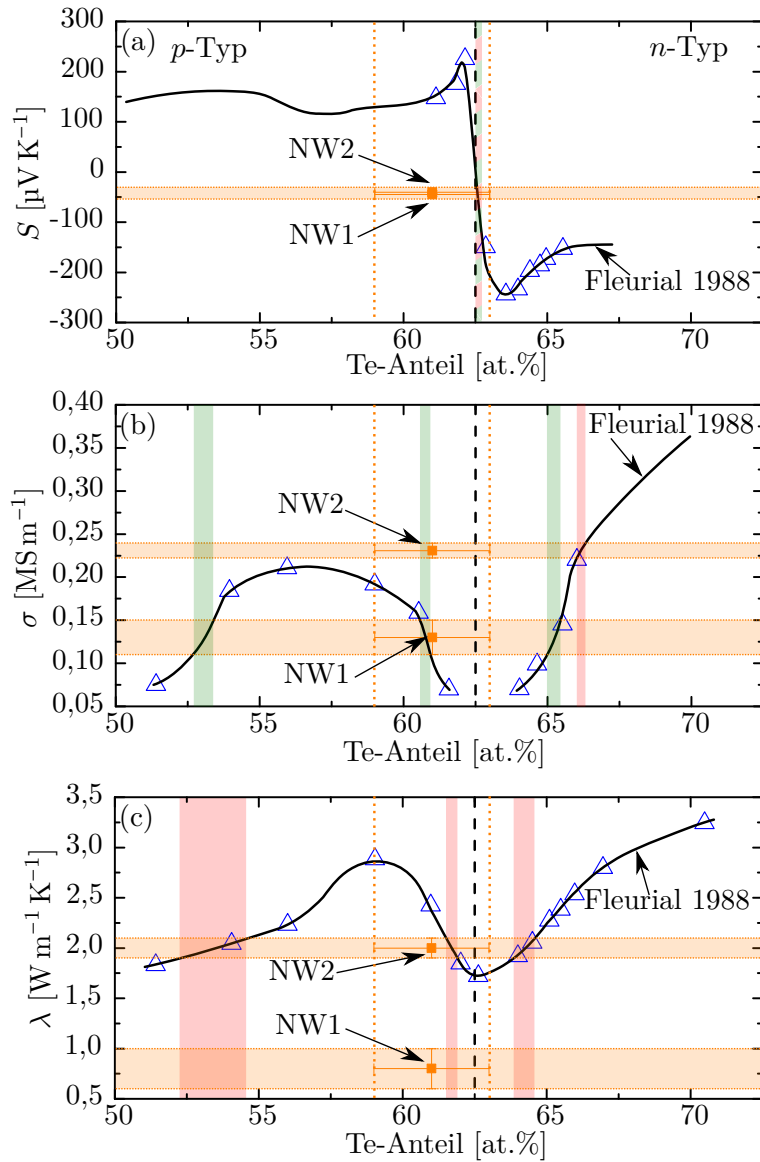


Abbildung 54: (a) Die Seebeckkoeffizienten S , (b) die elektrischen Leitfähigkeiten σ und (c) die Wärmeleitfähigkeiten λ sind für NW1 und NW2 als Funktion des Te-Anteils aufgetragen und mit den thermoelektrischen Größen des einkristallinen Volumenmaterials von Fleurial *et al.* [14] verglichen. Die orangenen gepunkteten Linien stellen Verlängerungen der Fehlerkreuze dar. Orangene Bereiche kennzeichnen den Messwertbereich über die Fehlerkreuze der Zusammensetzung hinaus. Mögliche Te-Konzentrationen, die sich aus den thermoelektrischen Messgrößen ergeben, sind für NW1 mit grünen und für NW2 mit roten Bereichen gekennzeichnet. Überlappende Bereiche sind gestreift dargestellt.

mit einem Oberflächenzustand vergleichbar. Weiterhin wurde gezeigt, dass ein topologisch geschützter Oberflächenzustand das Vorzeichen von S beeinflussen und das oft gefundene n -Typ-Verhalten erklären könnte [112].

Trotz gleicher Zusammensetzung und identischer Seebeckkoeffizienten zeigte NW2 gegenüber NW1 eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Innerhalb der Unsicherheit der Zusammensetzung kann diese Erhöhung nicht erklärt werden. Das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Nanodrähte und ihre Oberflächenmorphologie könnten hier für die Abweichungen in der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich sein. In Abb. 55 sind die Leitfähigkeiten der Nanodrähte NW1 bis NW6 als Funktion des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses gezeigt. Der Trend zeigt, dass die Leitfähigkeit mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ansteigt. Dieser Verlauf ist insofern entgegen der Erwartung, als dass die Oberflächenstreuung entsprechend der Matthiessen'schen Regel (siehe Gleichung (92) in Kapitel 12.3.4) zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit führen sollte. Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Radius könnte jedoch durch eine zusätzliche Oberflächenleitfähigkeit erklärt werden, wie sie von einem topologisch geschützten Oberflächenzustand zu erwarten wäre. Insbesondere ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von NW2 im Vergleich zu NW1 um 40 % erhöht, sodass der relative Einfluss der Oberfläche für NW2 größer ist. Die Oberflächenleitfähigkeit sollte auch deshalb wesentlich zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, da die Volumenleitfähigkeit für fast intrinsisch zusammengesetzte Nanodrähte relativ gering ist ($\sigma < 0,05 \text{ MS m}^{-1}$).

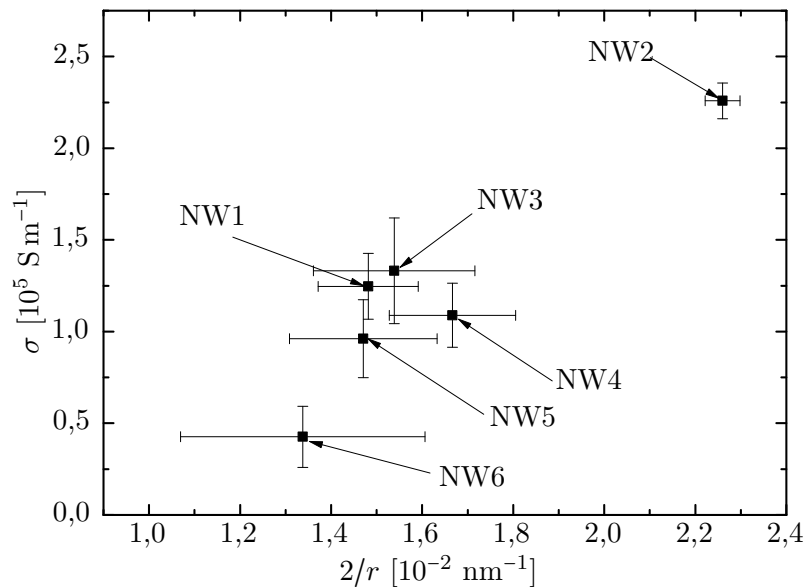


Abbildung 55: Die elektrischen Leitfähigkeiten der Nanodrähte NW1 bis NW6 sind als Funktion des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis gezeigt.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit von NW1 ergab $\lambda_{\text{NW1}} = (0,9 \pm 0,2) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und von NW2 $\lambda_{\text{NW2}} = (2,0 \pm 0,1) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Abb. 54(c)). Somit ist λ_{NW1} im Vergleich zu λ_{NW2} um 55 % reduziert. Im Vergleich zum geringsten Wert des Volumenmaterials ist λ_{NW1} um 47 % reduziert. Innerhalb der Unsicherheit der Zusammensetzung stimmt λ_{NW2} mit dem Volumenmaterial überein. Messungen der Wärmeleitfähigkeit an anderen einzelnen Nanodrähten ergaben Werte zwischen $0,9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [11, 13, 16, 110]. Dementsprechend ist die Wärmeleitfähigkeit von NW1 an der unteren Grenze der verfügbaren Literaturdaten einzelner $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähte. Der in Zhou *et al.* [16] vermutete Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Wärmeleitfähigkeit wurde bestätigt und quantifiziert.

11.3 Mögliche Ursachen der verringerten Wärmeleitfähigkeit

Die verringerte Wärmeleitfähigkeit von NW1 kann zunächst mehrere Ursachen haben. Da die Wärmeleitfähigkeit aus der mittleren Temperaturerhöhung ΔT bestimmt wird, kann eine Änderung von ΔT durch interne oder externe Einflüsse die gemessene Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Externe Einflüsse sind zum Beispiel das Auftreten parasitärer Wärmeflüsse (I), thermische Kontaktwiderstände (II) oder lokale Erwärmungen (III), welche durch eine starke Durchmesserreduzierung verursacht werden können. Diese Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

(I) Jeder Wärmestrom, der zur Kühlung des Nanodrahtes führt, würde zu einer Überbestimmung der Wärmeleitung führen, da $\lambda \propto \Delta T^{-1}$. Parasitäre Wärmeströme könnten hier durch das Aufliegen des Nanodrahtes, durch eine Gasatmosphäre oder durch Wärmestrahlung entstehen. In Völklein *et al.* [18] wurde allerdings gezeigt, dass Wärmestrahlung innerhalb der Größenordnung des Nanodrahtes keinen signifikanten Einfluss hat. Weiterhin schließt der experimentelle Aufbau zusätzliche Wärmesenken aus, da der Nanodraht komplett freistehend ist (siehe Abb. 36 in Kapitel 9.1) und die Messung im Vakuum stattfindet. Dementsprechend müssen an dieser Stelle keine Korrekturen vorgenommen werden.

(II) Messungen an einzelnen EBID-kontaktierten Nanodrähten mit ähnlichen Wärmeleitfähigkeiten haben gezeigt, dass sich EBID-Kontakte als thermisches Kontaktmaterial eignen [10]. Weiterhin kann der gemessene thermische Kontaktwiderstand des Gesamtsystems (Nanodraht + EBID-Kontakte) einem abgeschätzten Kontaktwiderstand gegenübergestellt werden. Der gemessene thermische Kontaktwiderstand des Gesamtsystems ergibt $2,7 \times 10^8 \text{ K W}^{-1}$. Dieser dominiert den thermischen Widerstand der EBID-Kontakte von $3 \times 10^4 \text{ K W}^{-1}$ um vier Größenordnungen [113]. Dementsprechend ist der Nanodraht hinreichend gut an die TNCP angeschlossen und die Bedingung der Wärmesenke für die 3ω -Methode erfüllt.

(III) Um den Einfluss der ausgeprägten Durchmesservariation auf das Temperaturprofil zu untersuchen, wurde die Wärmeleitungsgleichung (86) in Kapitel 10.1 numerisch für Nanodrähte der gemessenen Morphologie gelöst. Zur Modellierung der

Oberflächenmorphologie wurde von einem Zylinder soviel Material entfernt, dass in der Seitenansicht das beobachtete Profil entsteht. Dies kann durch die Differenzbildung zweier dreidimensionaler Körper erzielt werden, wobei der eine Körper einen Zylinder und der andere einen Quader mit der invertierten Durchmesservariation des Nanodrahtes darstellt. Das Ergebnis dieser Differenzbildung ist in Abb. 56 gezeigt, wobei die Farbcodierung die berechnete Temperaturerhöhung \tilde{T} an der Oberfläche darstellt.

Da die mittlere freie Weglänge der Phononen bei Raumtemperatur etwa 3 nm beträgt [17] und somit sehr viel kleiner als die Strukturgröße ist, ist die Annahme des diffusiven Transports gerechtfertigt. Obwohl die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit etwa 40 nm [110] größer als die der Phononen ist, spielen Oberflächeneffekte für den thermischen Transport durch Elektronen eine untergeordnete Rolle, da der elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit im Volumenmaterial kleiner als der phononische Anteil ist [14, 99]. In Abb. 57 sind die lokalen Temperaturerhöhungen $\tilde{T}(l)$ von NW1 im 1D- und 3D-Modell mit der Temperaturerhöhung des homogenen Nanodrahtes gleichen effektiven Durchmessers verglichen. Man sieht, dass es an der Position der kleinsten Durchmesser für beide Modelle zu einer etwas stärkeren Temperaturerhöhung kommt. Die mittlere Temperaturerhöhung ΔT unterscheidet sich im 1D-Modell um etwa 5 % und im 3D-Modell um etwa 0,5 % vom homogenen Nanodraht, sodass die verringerte Wärmeleitfähigkeit von NW1 nicht durch die

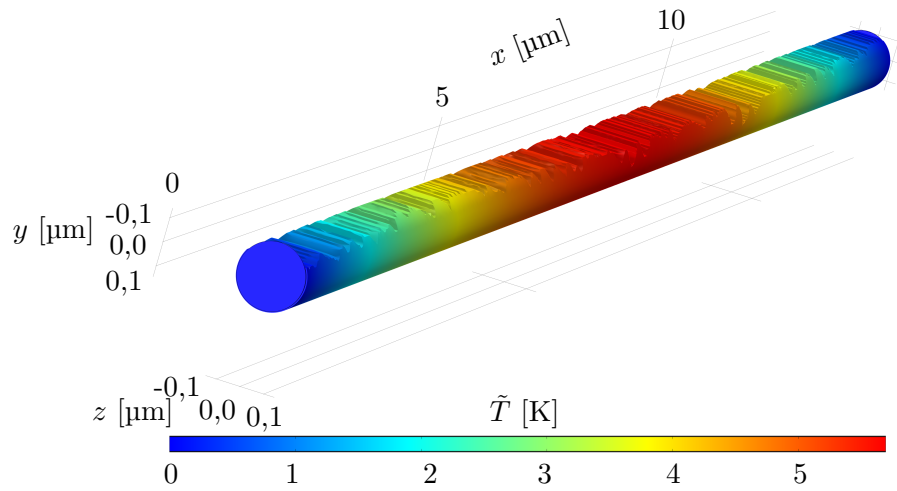


Abbildung 56: Gezeigt ist ein 3D-Modell eines durchmesservariierten Nanodrahtes. Die Oberflächenmorphologie des Nanodrahtes wurde durch die Differenzmenge eines homogenen Zylinders und eines Quaders dargestellt, dem die umgekehrte Oberflächenmorphologie des Nanodrahtes aufgebracht wurde. Die Farben kennzeichnen die Temperaturerhöhung \tilde{T} an der Oberfläche.

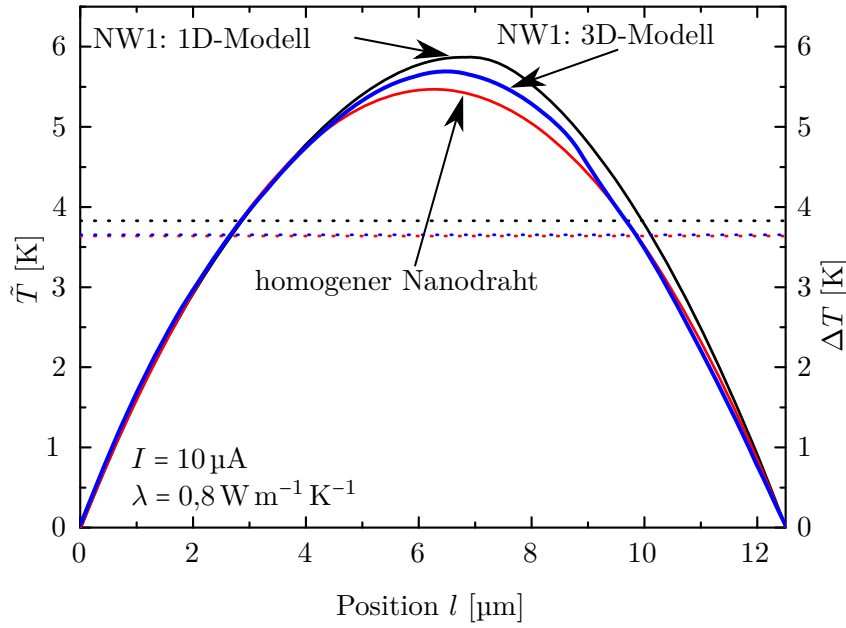


Abbildung 57: Die berechneten lokalen Temperaturerhöhungen $\tilde{T}(l)$ für einen homogenen Nanodraht mit einem effektiven Durchmesser $d_{\text{eff}} = 280 \text{ nm}$ (rote Linie) werden mit den Temperaturerhöhungen des Nanodrahtes NW1 mit starker Durchmesservariation im 1D- (schwarze Linie) und 3D-Modell (blaue Linie) verglichen. Hierfür wurden Modellnanodrähte wie in Abb. 56 gezeigt aus der gemessenen Durchmesserverteilung $d(l)$ von Nanodraht NW1 (siehe Abb. 39) modelliert. Die mittlere Temperaturerhöhung des homogenen Nanodrahtes beträgt $\Delta T_{\text{hom}} = 3,64 \text{ K}$, von NW1 im 1D-Modell $\Delta T_{\text{NW1,1D}} = 3,83 \text{ K}$ und von NW1 im 3D-Modell $\Delta T_{\text{NW1,3D}} = 3,66 \text{ K}$. Die mittleren Temperaturerhöhungen sind durch gestrichelte Linien mit derselben Farbkodierung auf der rechten Achse dargestellt.

Auswertung mit effektivem Durchmesser oder durch lokale Erwärmungen erklärt werden kann.

Da (I), (II) und (III) die beobachtete Temperaturerhöhung ΔT von NW1 nicht erklären können, kann geschlussfolgert werden, dass die reduzierte Wärmeleitfähigkeit von NW1 eine Materialeigenschaft des Nanodrahtes ist. In Bezug auf die 1D-Wärmeleitungsgleichung (27) und die 3D-Wärmeleitungsgleichung (28) kann die gemessene Temperaturerhöhung ΔT von NW1 nur mit einem reduzierten λ erklärt werden. Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, setzt sich λ aus der spezifischen Wärme C , der Geschwindigkeit v und der mittleren freien Weglänge Λ zusammen, wobei hier Größen der Phononen verwendet werden. Die Messung der Phononenzustandsdichte und der Phononendispersion an eingebetteten $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten mit 50 nm Durchmesser

haben eine Reduktion der Schallgeschwindigkeit gezeigt, welche zu einer Reduktion von 13 % in λ führt. Dieses Ergebnis kann die beobachtete Reduktion in λ jedoch nur teilweise erklären, sodass hier wahrscheinlich die Reduktion der mittleren freien Weglänge der Phononen durch die Oberflächenmorphologie zur Verringerung von λ führt. Eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit wurde an aufgerauten Nanodrähten mit 67 nm Durchmesser beobachtet [11]. Der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Wärmeleitfähigkeit in Bi_2Te_3 -Nanodrähten wurde theoretisch mittels dynamischer Molekularsimulation untersucht. Im Vergleich zu einem glatten Nanodraht mit 30 nm Durchmesser zeigten Einkerbungen von 4 nm eine Reduktion von 40 % [17]. In dieser Arbeit wird eine ähnliche Oberflächenrauheit durch die Durchmesservariation des Nanodrahtkerns (etwa 1 nm) beobachtet. Diese zusätzliche Grenzfläche könnte zu einer Erhöhung der Phononen-Grenzflächen-Streuung führen. Da der Durchmesser von NW1 im Vergleich zu Qiu *et al.* [17] etwa 10 mal kleiner ist, sollte der Effekt der Oberflächenrauheit eine geringere Rolle spielen. Entsprechend der mittleren freien Weglänge der Phononen ist eine Reduzierung von λ im Allgemeinen bei Nanodrahtdurchmessern < 50 nm zu erwarten [17].

11.4 Phononenrückstreuung als Ursache der reduzierten Wärmeleitfähigkeit

Durch die TEM-Untersuchung können starke Änderungen der Zusammensetzung und Korngrenzen als Quellen erhöhter Phononenstreuraten ausgeschlossen werden. Hierdurch und durch den direkten Vergleich mit dem glatten Nanodraht NW2 ist die wahrscheinlichste Ursache für die reduzierte Wärmeleitfähigkeit die ausgeprägte Durchmesservariation, wobei der Durchmesser von NW1 an einigen Stellen um etwa 50 % verringert ist. In diesem Sinne unterscheidet sich die Oberflächenstruktur von NW1 deutlich von bisherigen Studien glatter Oberflächen. Insbesondere die tiefen, fast senkrechten Einkerbungen führen zu Grenzflächen, welche senkrecht zur Transportrichtung ausgerichtet sind und entsprechend als starke Streuzentren wirken können. Eine allgemeine Betrachtung diffuser Phononenstreuung an individuellen Einkerbungen hat gezeigt, dass diese zu einem Nettotransport in entgegengesetzter Richtung führen können, was als Phononenrückstreuung interpretiert werden kann [114]. Weiterhin zeigte sich, dass sowohl tiefere Einkerbungen als auch höhere Aspektverhältnisse, welche mit steileren Anstellwinkeln einhergehen, zu geringeren Wärmeleitfähigkeiten führen [17, 114]. Die Durchmesservariation von NW1 ist mindestens eine Größenordnung größer als die theoretischen Berechnungen, sodass der Streuquerschnitt für die Rückstreuung einen signifikanten Beitrag zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit leisten kann. Für den Fall, dass die Elektronenstreuung an den Einkerbungen inelastisch stattfindet, würde das Gitter eine zusätzliche Temperaturerhöhung erfahren, welche mit einer Reduzierung in λ einherginge.

Da die mittlere freie Weglänge der Phononen klein gegenüber dem Durchmesser des Nanodrahtes ist, kann man davon ausgehen, dass die verringerte Wärmeleit-

fähigkeit durch Phononenrückstreuung nur am Rand des Nanodrahtes eine Rolle spielt. Im Kern des Nanodrahtes kann von der Wärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials ausgegangen werden. Die Verringerung von λ durch Phononenrückstreuung an Einkerbungen wird von Moore *et al.* [114] anhand einer negativen Spekularität diskutiert. Das Modellsystem mit verringerter Wärmeleitfähigkeit am Rand wurde in 3D-Simulationen (COMSOL Multiphysics®) untersucht. Für den Nanodraht mit einem Durchmesser von 280 nm, einer Hülle der Dicke d_{shell} und der Wärmeleitfähigkeit λ_{out} sowie der Länge $l_0 = 12,5 \mu\text{m}$ wurden die mittleren Temperaturerhöhungen ΔT als Funktion von d_{shell} und λ_{out} bestimmt. Die Abb. 58 zeigt die relative Temperaturerhöhung bezogen auf den homogenen Nanodraht, für den $\lambda_{\text{out}} = \lambda_{\text{in}} = 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gilt. Man sieht, dass eine Verdopplung der mittleren Temperatur auftritt, wenn ein Randbereich von etwa 60 nm eine Wärmeleitfähigkeit von $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ besitzt. Dies liegt in der Größenordnung der im Nanodraht gefundenen Vertiefungen und der von Moore *et al.* [114] berechneten Reduktion, sodass die Phononenrückstreuung und eine dadurch reduzierte Wärmeleitfähigkeit im Randbereich die gemessene Wärmeleitfähigkeit erklären kann. Eine Verbesserung des Modells würde gelingen, wenn die vollständige Behandlung einzelner Phononentrajektorien auf einer gegebenen Geometrie berechnet würde. Entsprechende Modellrechnungen, welche ebenfalls die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in durchmesservariierten Nanodrähten bestätigen, sind in Zianni *et al.* [115] zu finden.

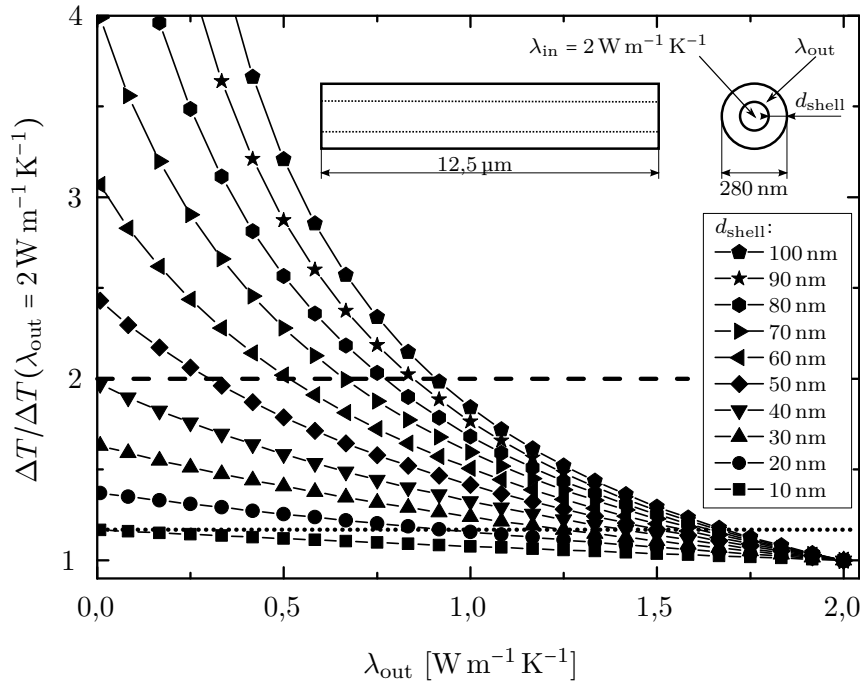


Abbildung 58: Gezeigt ist die relative Temperaturerhöhung eines Nanodrahtes mit einer Hülle der Dicke d_{shell} und der Wärmeleitfähigkeit λ_{out} [84].

11.5 Thermoelektrische Gütezahl von Bismutelluridnanodrähten

Mit den gemessenen Größen σ , λ und S kann die thermoelektrische Gütezahl ZT des Nanodrahtes bestimmt werden. Nach Gleichung (6) ergibt sich $ZT_{\text{NW1}} = 0,08 \pm 0,01$ für NW1 und $ZT_{\text{NW2}} = 0,07 \pm 0,01$ für NW2. Im Vergleich zum Volumenmaterial zeigen die im Templat hergestellten Nanodrähte eine schlechtere thermoelektrische Effizienz. Dies ist vor allem den geringen Seebeckkoeffizienten zuzuschreiben. Auch bei Messungen an $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten mit 50 nm Durchmesser wurden bei Raumtemperatur ähnlich geringe ZT -Werte von etwa 0,1 gemessen [11]. Durch die stark ausgeprägte Durchmesservariation konnte die Wärmeleitfähigkeit in $\text{Bi}_x\text{Te}_{1-x}$ -Nanodrähten um den Faktor 2 verringert werden, sodass sich bei einem unveränderten Seebeckkoeffizienten und unveränderter elektrischer Leitfähigkeit eine Steigerung von ZT ergeben hätte. Dieses Verhalten ist allgemeingültig und kann zur Optimierung von ZT in Strukturen ausgenutzt werden, in welchen der Seebeckkoeffizient im Vergleich zum Volumenmaterial nicht reduziert ist.

12 Charakterisierung einzelner Silbernanostrhte

12.1 Probenpräparation

In Wasser suspendierte Ag-Nanostrühte wurden auf eine Struktur aus AZ[®] 3007 Fotolack getropft, welche 10 µm breite mit Laserlithographie definierte Gräben besitzt. Von dieser wurden die Ag-Nanostrühte mit einer Indiumspitze abgehoben und zwischen die Biegebalken der TNCPs gelegt, wie es in Kapitel 6.4.2 beschrieben ist. Zur Herstellung des mechanischen und elektrischen Kontaktes wurden die Ag-Nanostrühte mit der Indiumspitze gegen die vier Pt-Elektroden gedrückt. Gleichzeitig wurde der Durchgang an den Kontakten mit dem Strom-Spannungsmessgerät Keithley 2401 in Zweipunktkonfiguration bei einer angelegten Spannung von 1 V und einem Serienwiderstand von 1 GΩ, welcher zur Strombegrenzung dient, gepruft.

Obgleich elektrische Kontakte mit der beschriebenen Methode hergestellt werden konnten, weisen diese wahrscheinlich sehr kleine Kontaktflächen zu den Pt-Elektroden auf, was zu hohen thermischen Kontaktwiderständen führen kann. Zur Reduzierung der thermischen Kontaktwiderstände wurde die Kontaktfläche zwischen der TNCP und dem Ag-Nanostrht durch Aufbringen von EBID-Kontakten vergroßert. Hierfur wurde der metallorganische Präkursor $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$ im Nova 600 NanoLab (FEI) bei einer Spannung von 10 kV und einem eingestellten Elektronenstrom von 2,1 nA verwendet. Innerhalb der definierten Fläche von $1,5 \mu\text{m} \times 700 \text{ nm}$ führt die Kontaktierung zu einer gleichmäßigen Bedeckung des Ag-Nanostrühtes, wie es in der REM-Aufnahme in Abb. 59 gezeigt ist. Bis auf die Abmessung der Kontaktflächen wurden dieselben Parameter wie in Kapitel 9.1 verwendet.

Es wurden elektrische Messungen vor und nach der EBID-Kontaktierung durchgeführt. An den entsprechenden Stellen wird zwischen nicht EBID-kontaktierten und EBID-kontaktierten Ag-Nanostrühten unterschieden.

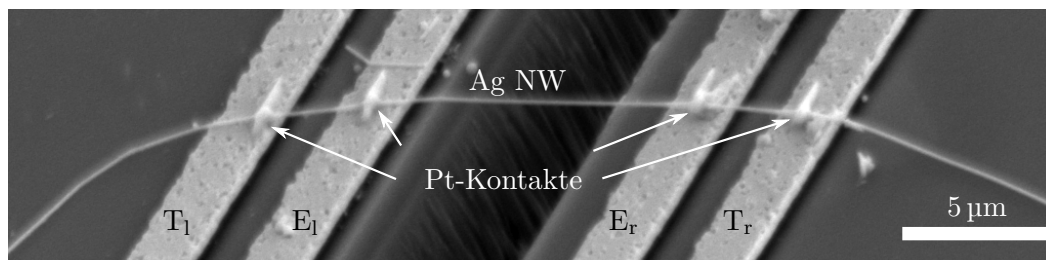


Abbildung 59: Die REM-Aufnahme zeigt einen EBID-kontaktierten Ag-Nanostrht auf der TNCP. Die EBID-Kontakte definieren die minimale Kontaktfläche des Ag-Nanostrühtes zur TNCP [85].

12.2 Versuchsdurchführung

Die Struktur der Ag-Nanodrähte wurde mittels TEM am JEOL JEM2200FS-Mikroskop bei 200 kV bestimmt. Zunächst wurden in Wasser suspendierte Ag-Nanodrähte auf ein Kupfernetz getropft und bis zur TEM-Untersuchung für eine Woche an Luft gelagert. Hierdurch können durch die Lagerung an Luft verursachte strukturelle Veränderungen an den Ag-Nanodrähten festgestellt werden. Zusätzlich wurden die Ag-Nanodrähte nach ihrer thermoelektrischen Charakterisierung im TEM untersucht. Hierbei wurden konventionelle TEM, STEM, SAED und EDX zur Strukturanalyse angewendet.

Die thermoelektrischen Transportmessungen wurden in einem He-Kryostat unter Normaldruck für die Proben Ag NW1 und Ag NW2 sowie im Vakuum bei einem Druck $p < 5 \times 10^{-6}$ mbar für die Proben Ag NW3 und Ag NW4 als Funktion der Badtemperatur T_B durchgeführt. Der Einbau der *Chip-Carrier* mit den gebondeten TNCPs in den *Chip-Carrier*-Halter erfolgt wie in Kapitel 9.1 beschrieben. Da elektrostatische Entladungen zur Zerstörung des Nanodrahtes führen können, sind der *Chip-Carrier*, der Probenstab und der Experimentator zu erden. Die Badtemperatur wurde bei Ag NW3 zwischen 1,4 K und Raumtemperatur variiert. Die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung wurde mit den in Kapitel 8 beschriebenen Schaltungen durchgeführt. Der temperaturabhängige Widerstand der Ag-Nanodrähte wurde mit Gleich- und Wechselstrommessung bestimmt (Keithley 6221/2182A und SR830). Bei den Messungen wurden maximale Ströme von 0,5 mA verwendet. Zur Bestimmung des Seebeckkoeffizienten wurden der Spannungsabfall zwischen den Elektroden E_l und E_r mit dem Keithley 2182A und die Widerstände der Thermometer T_l und T_r mit dem Keithley 2401 als Funktion der Heizleistung und der Badtemperatur T_B gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit der 3ω -Methode bestimmt, wobei der Serienwiderstand R_S von 10 k Ω zur Strombegrenzung verwendet wurde. Da der Serienwiderstand den Gesamtwiderstand dominiert, ist die Verwendung einer Spannungsquelle gerechtfertigt [78]. Die $U_{1\omega}$ - und $U_{3\omega}$ -Spannungen wurden direkt am Ag-Nanodraht mit dem *Lock-In*-Verstärker SR830 gemessen. Zur Steuerung und zum Auslesen der Messgeräte wurden NI LabVIEW-Programme (National InstrumentsTM) implementiert und verwendet.

12.3 Kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung

12.3.1 Morphologie, Struktur und Zusammensetzung der Silbernanodrähte

Die TEM-Untersuchungen von Ag-Nanodrähten, welche auf ein Kupfernetz getropft wurden, haben gezeigt, dass die PVP-unterstützte Synthese im Polyol Ag-Nanodrähte im Durchmesserbereich von 88 nm bis 135 nm hervorbringt. Es wurden gerade Ag-Nanodrähte beobachtet, deren Länge 35 μ m übersteigt. Weiterhin wurden vereinzelt Knickstellen gefunden, wie es in der STEM-Aufnahme 60(a) gezeigt ist. Der Abstand

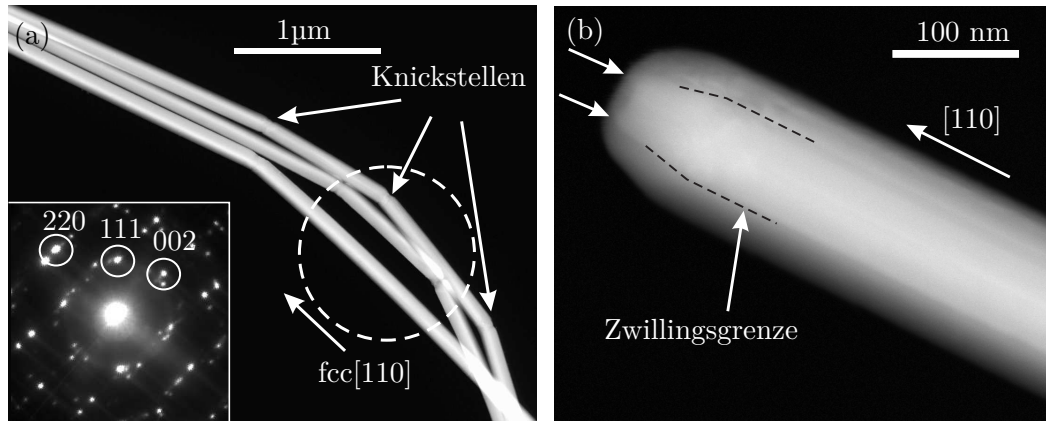


Abbildung 60: (a) Die STEM-Aufnahme zeigt mehrere Ag-Nanodrähte mit vereinzelt auftretenden Knickstellen. In der inneren Abb. ist eine SAED-Aufnahme gezeigt, welche in der weiß umrandeten Region der STEM-Aufnahme aufgezeichnet wurde. (b) Die STEM-Aufnahme zeigt einen Kontrastunterschied im Inneren des Ag-Nanodrahtes, der auf eine Zwillingsgrenze hinweist, welche parallel zur Wachstumsrichtung orientiert ist [85].

zwischen den Knickstellen ist unregelmäßig und variiert zwischen etwa 100 nm und einigen Mikrometern. Die SAED-Aufnahme in der inneren Abb. der Abb. 60(a) zeigt, dass die Ag-Nanodrähte entlang der [110]-Richtung gewachsen sind.

Weiterhin wurden Zwillingsgrenzen festgestellt, die entlang der Ag-Nanodrähte liegen und parallel zur Wachstumsrichtung orientiert sind. Die Abb. 60(b) zeigt einen Kontrastunterschied, der auf eine Zwillingsgrenze hindeutet. Zwillingsgrenzen wurden bereits in früheren Untersuchungen von Sun *et al.* [59] festgestellt.

Es wurden zwei weitere Oberflächenmerkmale beobachtet. Zum einen sind die Ag-Nanodrähte mit einer amorphen Hülle ummantelt, deren Dicke zwischen 2 nm und 9 nm variiert, wie es in Abb. 61(a) gezeigt ist. Das EDX-Spektrum in Abb. 61(b) zeigt, dass die Hülle größtenteils aus Kohlenstoff besteht. Ein geringer Anteil an Sauerstoff kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch ist die Intensität der O-Linie im Vergleich zur C-Linie klein. Die Cu-L-Linie, welche ebenfalls im EDX-Spektrum in Abb. 61(b) zu sehen ist, stellt ein parasitäres Signal dar, welches vom verwendeten Kupfernetz herrührt.

Das zweite Oberflächenmerkmal ist in der STEM-Aufnahme in Abb. 62(a) dargestellt, welche runde Kristallite auf der Nanodrahtoberfläche zeigt. Das EDX-Linienspektrum in Abb. 62(b) zeigt eindeutig, dass diese Kristallite Silber und Schwefel enthalten, so dass diese wahrscheinlich Silbersulfid (Ag_2S) darstellen. Bei der TEM-Untersuchung wurden Aufladungseffekte an den Ag_2S -Kristalliten beobachtet, die sich mit steigender Ag_2S -Kristallit-Konzentration verstärkten. Die Aufladungseffekte können durch

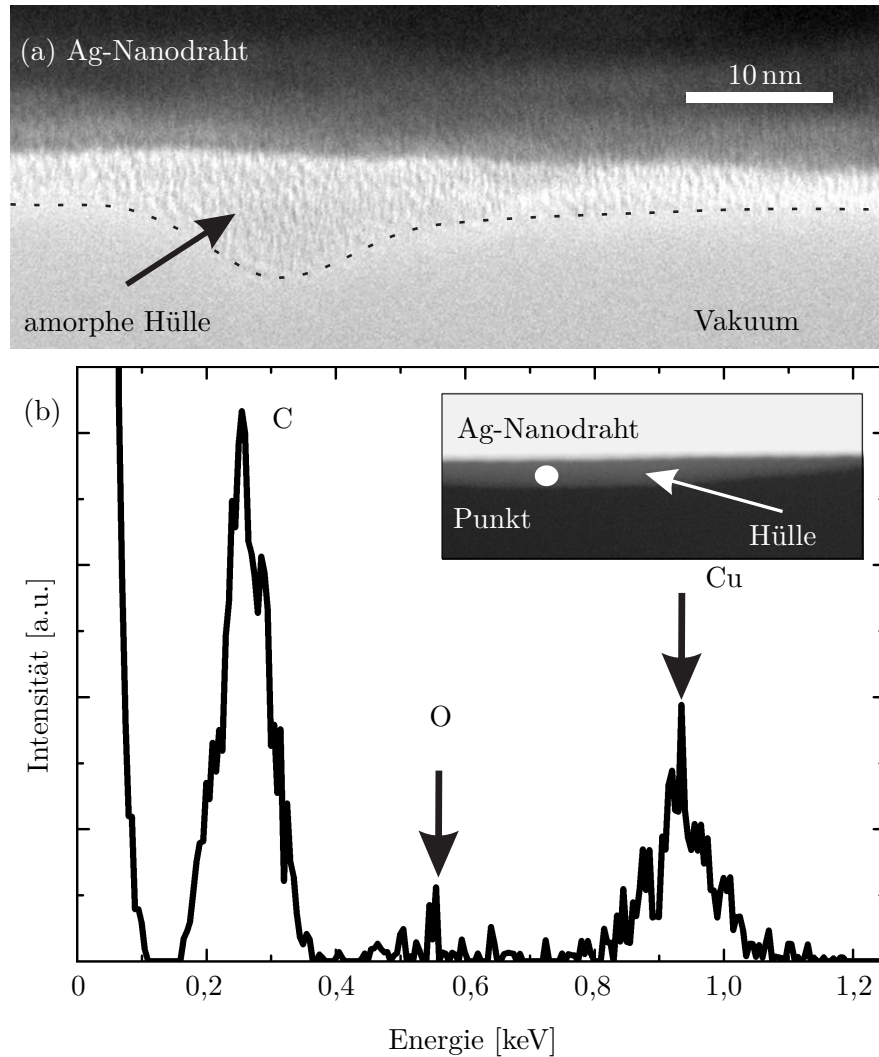


Abbildung 61: (a) Die TEM-Aufnahme zeigt eine amorphe Hülle um den Ag-Nanodraht. Die gepunktete Linie kennzeichnet die Grenzfläche zwischen der Hülle und dem Vakuum. (b) Das EDX-Spektrum zeigt, dass die Hülle größtenteils aus Kohlenstoff besteht. Die innere Abb. stellt eine STEM-Aufnahme dar, welche den Ag-Nanodraht, dessen Hülle und die Aufnahmeposition des EDX-Punktspektrums zeigt [85].

die geringe elektrische Leitfähigkeit von Ag_2S erklärt werden [116]. Die Bildung von Ag_2S kann typischerweise der Sulfidierung des Silbers zugeschrieben werden, welche auftritt, sobald Silber dem in der Luft befindlichen Schwefel ausgesetzt ist [117]. Zur Vermeidung der Kristallitbildung wurden die positionierten und thermoelektrisch charakterisierten Ag-Nanodrähte in N_2 -Atmosphäre gelagert.

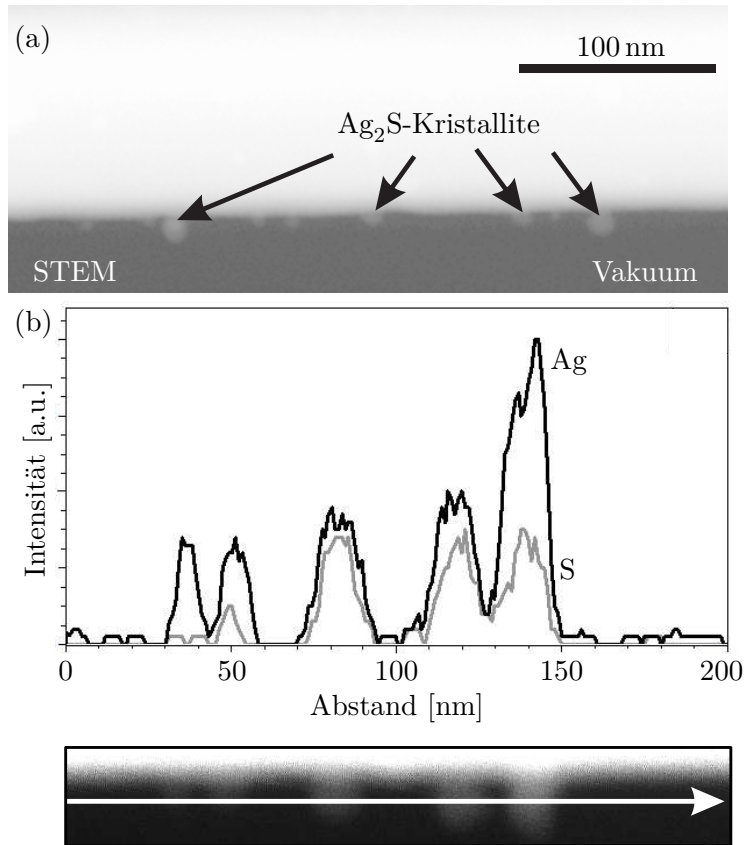


Abbildung 62: (a) Die STEM-Aufnahme zeigt runde Kristallite, die sich auf der Ag-Nanodrahtoberfläche befinden. (b) Das EDX-Linienspektrum wurde entlang der Oberfläche des Ag-Nanodrahtes aufgenommen. Die zugehörige STEM-Aufnahme ist unter dem Diagramm dargestellt und zeigt, dass die Kristallite Silber und Schwefel enthalten [85].

12.3.2 Struktur thermoelektrisch charakterisierter Silbernanodrähte

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung der Ag-Nanodrähte wurden diese im TEM untersucht. Die Abb. 63(a) zeigt eine STEM-Aufsicht von Ag NW2, der auf der TNCP liegt. Man erkennt einen Kontrast der Pt-Elektroden und des Ag-Nanodrahtes, obwohl die Biegebalken aufgrund ihrer Dicke undurchlässig für Elektronen sind. Dieser Kontrast entsteht durch Elektronen, welche gestreut werden, den Spalt passieren und im HAADF-Detektor detektiert werden. In der inneren Abb. der Abb. 63(a) ist ein Ausschnitt der Biegebalken von Ag NW2 in Transmission dargestellt, welcher zeigt, dass die Elektronen die Biegebalken nicht durchdringen.

In der STEM-Aufnahme in Abb. 63(b) ist ein vergrößerter Ausschnitt eines Segments von Ag NW2 gezeigt. Man erkennt runde Partikel und kleine Mulden an der

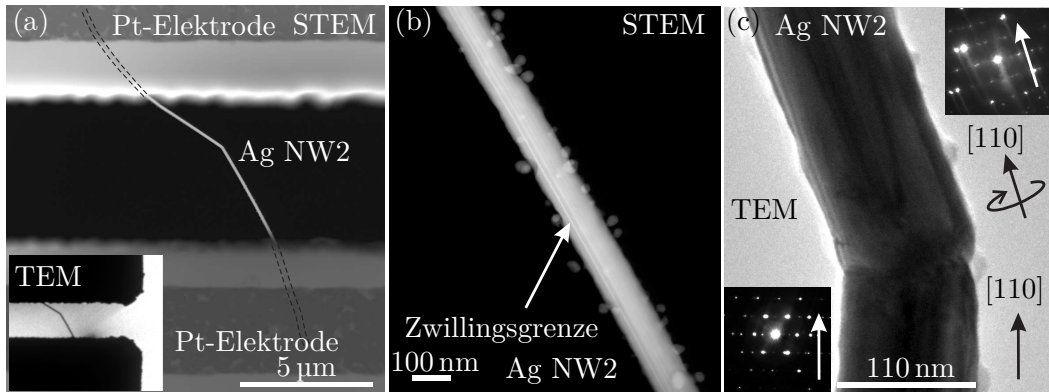


Abbildung 63: (a) Die STEM-Aufsicht auf die TNCP zeigt Ag NW2. Die Position des Nanodrahtes auf der Plattform ist durch gestrichelte Linien dargestellt. In der inneren Abb. ist Ag NW2 in Transmission dargestellt. (b) Die STEM-Aufnahme zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Ag NW2. Die Partikel auf der Oberfläche entstanden wahrscheinlich durch Elektromigration und sind von den Kristalliten der Abb. 62 zu unterscheiden. (c) Die TEM-Aufnahme zeigt die einzige Knickstelle von Ag NW2. In den inneren Abb. sind SAED-Aufnahmen für beide Segmente dargestellt [85].

Oberfläche. Diese Partikel enthalten ausschließlich Ag und sind somit von den gefundenen Ag_2S -Kristalliten in Kapitel 12.3.1 zu unterscheiden, welche durch die Sulfidierung entstanden sind. Dass sich die Partikel nahe der Mulden befinden, deutet auf Elektromigration hin, welche wahrscheinlich während der elektrischen Messungen bei hohen Stromdichten auftrat. Sowohl die Partikel als auch die Mulden können als zusätzliche Streuzentren Einfluss auf den elektrischen Transport haben.

Wie in den Abb. 63(a) und 63(c) zu sehen ist, weist Ag NW2 eine einzige Knickstelle auf, wobei Abb. 63(c) verdeutlicht, dass beide Segmente an der Knickstelle miteinander verbunden sind. Die inneren Abb. der Abb. 63(c) zeigen SAED-Aufnahmen beider Segmente. Anhand dieser sieht man, dass die Kristallstruktur der Segmente um die $[110]$ -Achse rotiert und in Bezug auf das vorherige Segment gekippt ist. Hierbei bleibt die $[110]$ -Wachstumsrichtung in den einzelnen Segmenten erhalten. Die veränderte Orientierung des Kristallgitters deutet auf Korngrenzen an den Knickstellen hin. Da die Segmente zueinander verdreht sind, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Defekt während des Wachstums und nicht durch mechanische Beanspruchung während der Positionierung entstand.

Die Zwillingsgrenzen, welche in Kapitel 12.3.1 beschrieben sind, wurden auch für die Nanodrähte Ag NW2 und Ag NW4 gefunden. Die Zwillingsgrenzen sind in Abb. 63(b) an den hellen Linien, welche entlang der Wachstumsrichtung verlaufen, zu erkennen. Im Gegensatz zu Ag NW2 zeigte Ag NW4 eine glatte Oberfläche und somit

keine Anzeichen der Elektromigration. Dies kann durch die Verwendung geringerer Stromdichten und die Vermeidung der Messung von λ in Gleichstromkonfiguration erklärt werden.

12.3.3 Temperaturabhängigkeit des Seebeckkoeffizienten

Mit dem in Kapitel 8 gezeigten Aufbau der Abb. 31 wurde die Thermospannung V_S von aufgelegten nicht EBID-kontaktierten Ag-Nanodrähten in He-Atmosphäre als Funktion des Heizstromes I und der Heizleistung P für Badtemperaturen T_B zwischen 150 K und Raumtemperatur gemessen. Im inneren Graphen der Abb. 64 ist V_S als Funktion von I für Raumtemperatur dargestellt. Da der Seebeckkoeffizient $S_{\text{Ag,Pt}}$ von Ag gegenüber Pt relativ klein ist, wurde zur Aufnahme des Messsignals ein maximaler Heizstrom von 5 mA verwendet. Das resultierende quadratische Verhalten von V_S verdeutlicht den Seebeckeffekt für einen einzelnen Ag-Nanodraht. Der Temperaturunterschied δT zwischen den Biegebalken wurde anhand der kalibrierten Widerstandsthermometer T_1 und T_r bestimmt. Dementsprechend kann V_S als Funktion von δT aufgetragen werden, wie es in Abb. 64 gezeigt ist.

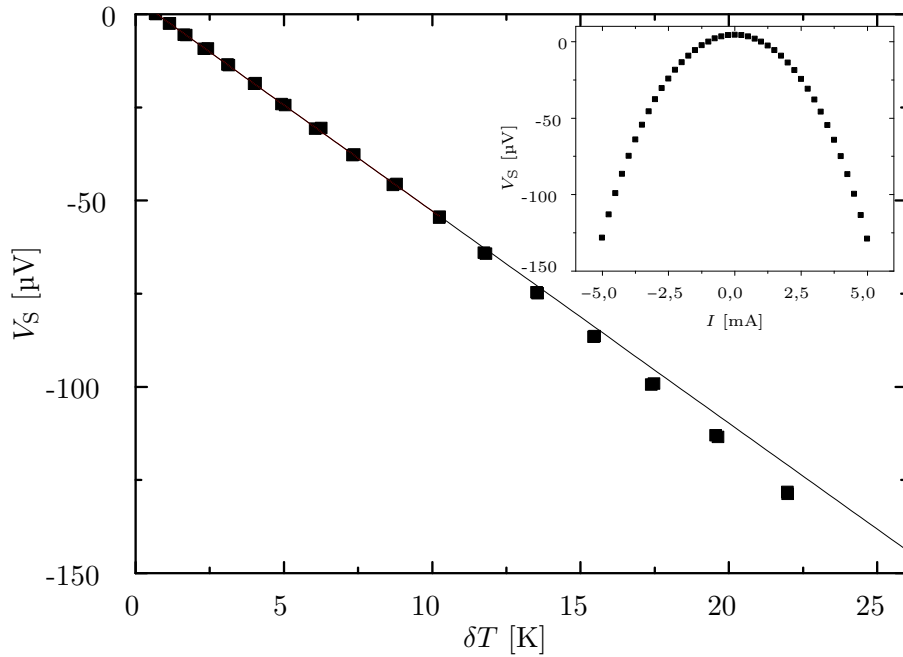


Abbildung 64: Die Thermospannung V_S ist als Funktion des Temperaturunterschiedes δT zwischen den Biegebalken für Raumtemperatur gezeigt. Im inneren Graphen ist V_S als Funktion des Heizstromes I für Raumtemperatur gezeigt [85].

Für $\delta T < 10$ K erkennt man einen linearen Zusammenhang zwischen V_S und δT . Die V_S für $\delta T > 10$ K weichen aufgrund der Erwärmung des Ag-Nanodrahtes und der Temperaturabhängigkeit $S(T_B)$ vom linearen Verhalten ab. Da der Seebeckkoeffizient für kleine Temperaturunterschiede definiert ist, wurden für die Auswertung ausschließlich Werte für $\delta T < 10$ K verwendet, um ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Aus dem Anstieg von $V_S(\delta T)$ wurde $S_{Ag,Pt}$ mittels Gleichung (77) bestimmt. Für Raumtemperatur ergibt sich $S_{Ag,Pt} = (5,9 \pm 0,7) \mu V K^{-1}$.

Die gemessenen $S_{Ag,Pt}(T_B)$ stimmen in ihrer Temperaturabhängigkeit mit den Referenzwerten des Volumenmaterials überein, wie in Abb. 65 dargestellt. Die Referenzwerte ergeben sich aus der Differenz der absoluten Seebeckkoeffizienten von Ag und Pt, welche gegen Pb gemessen wurden [118, 119]. Die schattierte Fläche stellt die absolute Unsicherheit der Referenzwerte dar, welche aus dem Vergleich der Arbeiten von Cusack *et al.* [51], Schroeder *et al.* [118], Moore *et al.* [119], Roberts [120] und Roberts *et al.* [121] hervorgeht.

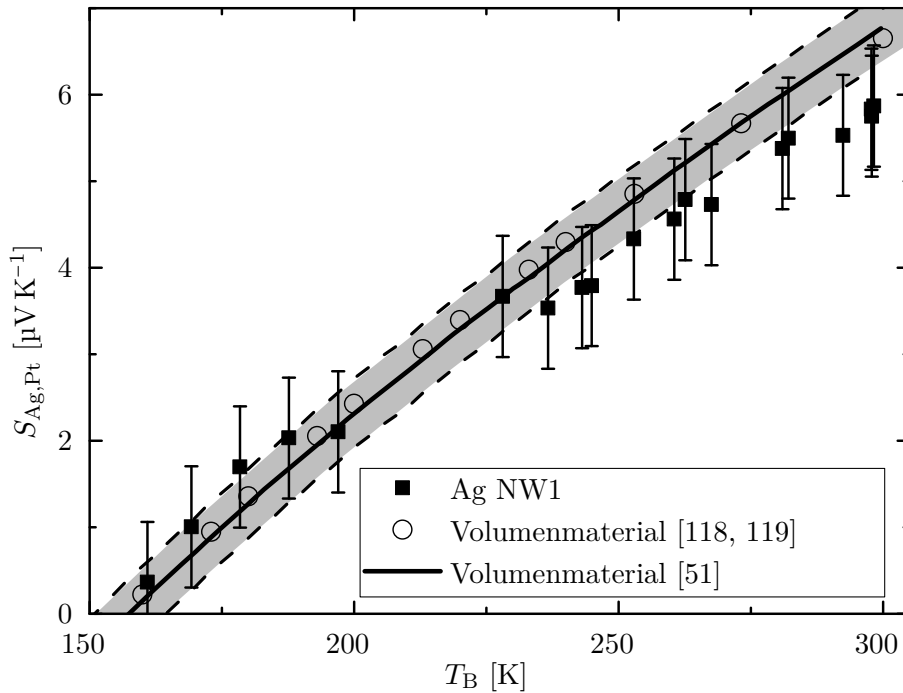


Abbildung 65: Die gemessenen Seebeckkoeffizienten von Ag NW1 (■) sind als Funktion der Badtemperatur T_B gezeigt. Im Vergleich dazu sind Referenzwerte des Volumenmaterials dargestellt, welche sich aus der Differenz der in Schroeder *et al.* [118] und Moore *et al.* [119] ermittelten Werte ergeben (○). Die durchgezogene Linie stammt aus Cusack *et al.* [51]. Die schattierte Fläche stellt den absoluten Fehler dar, welcher sich aus dem Vergleich bisheriger Arbeiten [51, 118–121] ergibt [85].

12.3.4 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Ag-Nanodrähte σ_{AgNW} wurde in Vierpunktkonfiguration als Funktion von T_{B} gemessen. Am Beispiel von Ag NW4 sind die Strom-Spannungskennlinien in Abb. 66 gezeigt. Man erkennt ohmsches Verhalten über den gesamten Temperaturbereich. Aus dem Anstieg der Strom-Spannungskennlinien wurde der Widerstand R_{AgNW} bestimmt. Die gemessenen Widerstände für Ag NW1 bis Ag NW4 sind im inneren Graphen der Abb. 66 dargestellt. Sie zeigen metallisches Verhalten. Der Widerstand R_{AgNW4} von Ag NW4 wurde zwischen 1,4 K und Raumtemperatur (RT) gemessen. Das Restwiderstandsverhältnis RRR (*residual resistance ratio*) ergibt $RRR = \frac{R_{\text{AgNW}}(\text{RT})}{R_{\text{AgNW}}(T=4,2\text{ K})} \approx 12$. Dieses ist im Vergleich zu reinstem Ag-Volumenmaterial ($RRR \approx 3000$) stark reduziert.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $R_{\text{AgNW4}}(T_{\text{B}})$ wurde mittels des Bloch-Grüneisen-Gesetzes, welches in Gleichung (46) in Kapitel 2.6 beschrieben wurde, angepasst und ist in Abb. 67 dargestellt (blau gepunktete Linie). Das hierfür implementierte Programm ist im Anhang zu finden. Die Parameter zur Beschreibung des Widerstandsverlaufs sind der Restwiderstand R_0 , das Skalar für die Elektronen-

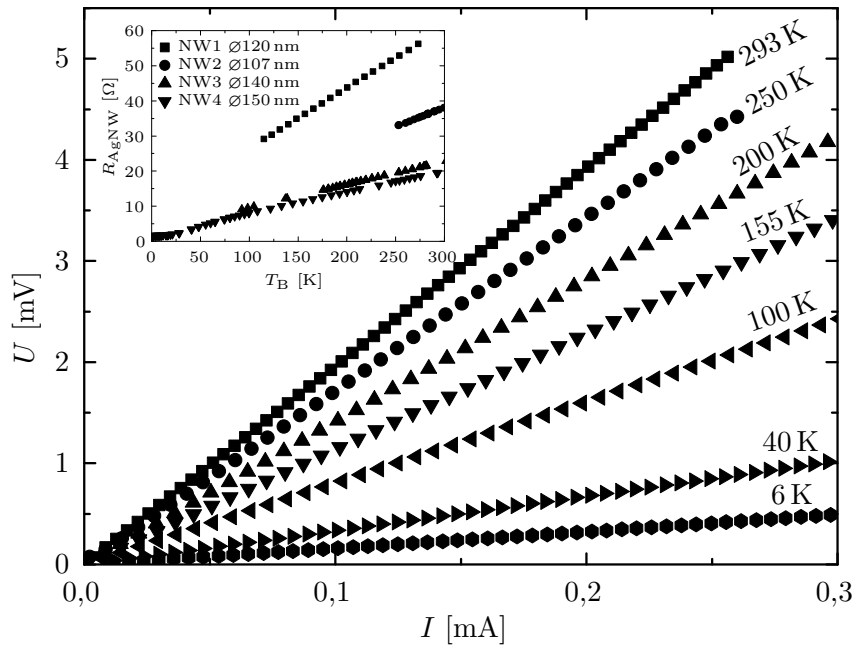


Abbildung 66: Die in Vierpunktkonfiguration gemessenen Strom-Spannungskennlinien von Ag NW4 sind für verschiedene Badtemperaturen T_{B} gezeigt. Im inneren Graphen sind die gemessenen Widerstände R_{AgNW} der Nanodrähte Ag NW1 bis Ag NW4 dargestellt. Die Durchmesser der Ag-Nanodrähte liegen zwischen 107 nm und 150 nm [85].

Phonon-Kopplung R_{e-ph} und die Debye-Temperatur Θ_D . Die relative Abweichung dieser Anpassung zu R_{AgNW4} ergibt etwa 20 % bei 30 K, sodass das Bloch-Grüneisen-Modell die gemessenen Widerstände im Tieftemperaturbereich nicht vollständig beschreibt (siehe Abb. 67(a)). Die Anpassung des Bloch-Grüneisen-Modells an die Messwerte des Nanostrahtes liefert eine reduzierte Debye-Temperatur von $\Theta_D = 86$ K, wobei der Literaturwert für Ag den Wert $\Theta_{D,Ag} = 215$ K besitzt [50]. Bid *et al.* [21] konnte die Widerstände von im Ensemble gemessenen Ag-Nanostrühten ebenfalls mit leicht reduzierten $\Theta_D \approx 174$ K anpassen, was jedoch einer physikalischen Erklärung bedarf. Für eine unveränderte Debye-Temperatur $\Theta_{D,Ag}$ ergibt sich der rot gestrichelte Graph in Abb. 67. Man erkennt, dass $R_{AgNW4}(T_B)$ für $T_B > 100$ K gut beschrieben wird, wohingegen das Modell bei tiefen Temperaturen von den gemessenen Widerständen abweicht. Weiterhin unterscheidet sich die gemessene Temperaturcharakteristik des Widerstandes des Ag-Nanostrahtes vom erwarteten Verlauf des Volumenmaterials stark [38, 47, 122], wie es die Abb. 67 verdeutlicht. Während die Referenzdaten, welche hier auf den Raumtemperaturwert des Nanostrahtes normiert wurden, mittels des Bloch-Grüneisen-Modells gut beschrieben werden können (blaue Kurve in Abb. 67), zeigen die starken Abweichungen für den Ag-Nanostrah, dass dessen Widerstand nicht ausschließlich durch den Beitrag der Elektron-Phonon-Streuung bestimmt wird.

Bei der Beschreibung des temperaturabhängigen Widerstandsverlaufes in Ag-Nanostrühten muss beachtet werden, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit sinkendem T_B steigt und ab einer bestimmten Temperatur in der Groenordnung des Ag-Nanostrahtdurchmessers liegt. Wenn dies der Fall ist, erreichen die Elektronen die Oberfläche des Ag-Nanostrahtes, bevor sie an Phononen oder Storstellen gestreut werden, sodass die Oberflächenstreuung eine Rolle spielt. Gleichzeitig nimmt der Streuwinkel der Elektronen mit fallender Temperatur ab, sodass die Kleinwinkelstreuung bei Elektron-Phonon-Streuprozessen hinzukommt (siehe Kapitel 2.5). Da in den Ag-Nanostrühten nur wenige bzw. keine Korngrenzen festgestellt wurden, wird die Korngrenzenstreuung nicht signifikant zum Widerstand beitragen und kann somit für die folgende Betrachtung vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für die Zwillingsgrenzen, an welchen Elektronen nur schwach streuen [22]. Die parallele Anordnung der Zwillingsgrenzen zur Transportrichtung könnte zu einer zusätzlichen Begrenzung der Elektronen führen, welche hier vernachlässigt wird. Für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverlaufes wird im Folgenden ein halbempirischer Ausdruck abgeleitet, welcher auf Tritt [30] basiert und die Temperaturabhängigkeit der Oberflächen- und Kleinwinkelstreuung beachtet.

Zunächst führt die Oberflächenstreuung zu einem zusätzlichen Widerstand R_{SS} , dem eine mittlere Elektronenstreuungslnge $\Lambda_{el,SS}$ für Oberflächenstreuung zugeordnet werden kann. Hierbei ist $R_{SS} \propto \Lambda_{el,SS}^{-1}$. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wird eine Widerstandserhöhung nur beobachtet, wenn die Elektronen entgegen ihrer Bewegungsrichtung gestreut werden. Der Streuwinkel sei hierbei der Winkel γ . Dementsprechend ist der Widerstand des Ag-Nanostrahtes durch die Wahrscheinlich-

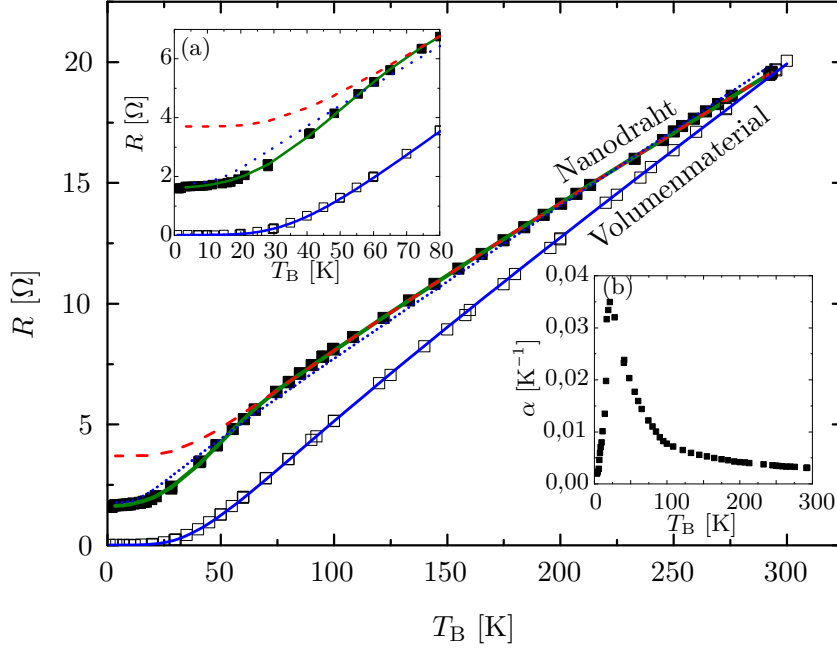


Abbildung 67: Gezeigt ist der gemessene Widerstand R_{AgNW4} (■). Weiterhin sind auf den Raumtemperaturwert des Ag-Nanodrahtes normierte Referenzdaten des Ag-Volumenmaterials gezeigt (□) [38, 47, 122]. Die Daten des Volumenmaterials können mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz (Gleichung (46)) mit den angepassten Parametern $\Theta_D = 236$ K, $R_{e-ph} = 64,9 \Omega$ und $R_0 = 0,015 \Omega$ beschrieben werden (blaue durchgezogene Linie). Für den Ag-Nanodraht liefert die Anpassung $\Theta_D = 86$ K, $R_{e-ph} = 21,45 \Omega$ und $R_0 = 1,62 \Omega$, wobei die Messdaten bei tiefen Temperaturen vom Modell abweichen (blau gepunktete Linie). Die rot gestrichelte Linie zeigt die Anpassung mit Gleichung (46) für den festen Literaturwert der Debye-Temperatur $\Theta_D = 215$ K [50], welche $R_{e-ph} = 48 \Omega$ und $R_0 = 3,7 \Omega$ ergibt. Die beste Anpassung ist durch Gleichung (91) mit den Parametern $\Theta_D = 215$ K, $R_0 \rightarrow 1,62 \Omega$, $T_{SS} \rightarrow 49,4$ K, $M \rightarrow 2,1 \Omega$ und $R_{e-ph} \rightarrow 48 \Omega$ gegeben und durch die grüne durchgezogene Linie gezeigt. In (a) sind R_{AgNW4} , die Anpassungen für tiefe Temperaturen und die Referenzdaten dargestellt. Die Abb. (b) zeigt den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes als Funktion von T_B für Ag NW4 [85].

keit der Rückstreuung bestimmt. Der differenzielle Wirkungsquerschnitt ϕ_{diff} der Rückstreuung hängt von der Geometrie des Ag-Nanodrahtes ab. Es wird angenommen, dass $\Lambda_{\text{th,SS}}^{-1} \propto \phi_{\text{diff}} \Omega$, sodass R_{SS} proportional zum Raumwinkel Ω ist. Dieser ist durch den Streuwinkel γ über die Gleichung $\Omega = 2\pi(1 - \cos(\gamma))$ bestimmt [30]. Mit dieser Gleichung und $\gamma \propto T$ erhält man den halbempirischen Ausdruck für

$R_{SS} \propto \Omega \propto \sin^2(T/T_{SS})$ für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenstreuung. Hierbei ist T_{SS} die Temperatur, ab der Oberflächenstreuung eine dominante Rolle spielt.

Zur Beschreibung der vollständigen Temperaturabhängigkeit von R_{AgNW4} wurde der zusätzliche Widerstand $R_{SS} \propto \sin^2\left(\frac{T}{T_{SS}}\right)$, welcher die Oberflächenstreuung bei tiefen Temperaturen beschreibt, addiert. Es ergibt sich

$$R_{NW}(T) = R_{BG}(T) + R_{SS}(T)$$

$$R_{SS}(T) = \begin{cases} M & \text{wenn } \frac{T}{T_{SS}} > \frac{\pi}{2} \\ M \sin^2\left(\frac{T}{T_{SS}}\right) & \text{sonst} \end{cases}, \quad (91)$$

wobei M die Stärke der Oberflächenstreuung darstellt. Wie in Abb. 67(a) gezeigt, stimmt dieses Modell auch für tiefe Temperaturen sehr gut mit den Messdaten überein. Es ist hervorzuheben, dass das Modell der Gleichung (91) die Messdaten für die Debye-Temperatur des Volumenmaterials $\Theta_{D,Ag}$ beschreibt.

Sowohl der Temperaturkoeffizient des Widerstandes $\alpha = \frac{1}{R_{AgNW}} \frac{\partial R_{AgNW}}{\partial T_B}$ der Ag-Nanostrühte Ag NW1 bis Ag NW4 als auch deren Temperaturabhängigkeit sind untereinander vergleichbar. In Abb. 67(b) ist α als Funktion von T_B gezeigt. Unterhalb von 100 K zeigt $\alpha(T_B)$ einen starken Anstieg mit fallendem T_B und ein Maximum bei 21 K. Im Vergleich zum Volumenmaterial ($\alpha_B(RT) = 3,79 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) ist α der Ag-Nanostrühte bei Raumtemperatur um etwa 25 % reduziert [47]. Eine ähnliche Reduktion in α wurde auch für elektrisch abgeschiedene Ag-Nanostrühte beobachtet [21].

Unter Annahme zylindrischer Querschnittsflächen der Ag-Nanostrühte wurde deren elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{AgNW}(T_B)$ mittels Gleichung (78) bestimmt und ist im Vergleich zum Volumenmaterial in Abb. 68 gezeigt. Man sieht zunächst, dass alle Leitfähigkeiten der Ag-Nanostrühte im gemessenen Temperaturbereich kleiner als im Volumenmaterial sind und eine schwächere Temperaturabhängigkeit als das Volumenmaterial zeigen.

Zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit wurde jeweils der korrigierte Durchmesser des Ag-Nanostrühtes verwendet, von welchem die Dicke der Hülle subtrahiert wurde. Die Länge des Ag-Nanostrühtes zwischen den inneren EBID-Kontakten ist l_0 . Die Geometrie der Ag-Nanostrühte wurde für Ag NW3 aus REM-Aufnahmen und für Ag NW1, Ag NW2 und Ag NW4 aus STEM-Aufnahmen bestimmt. Sowohl die Durchmesser und Längen der Ag-Nanostrühte als auch die elektrischen Leitfähigkeiten und die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Ag-Nanostrühte sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die angegebenen Unsicherheiten wurden mit der Fehlerfortpflanzung nach Gauß berechnet, wobei der Gesamtfehler durch die Unsicherheiten der Geometrie dominiert wird. Die Unsicherheit der Geometrie ergibt sich aus der Auflösung der aufgenommenen Bilder und aus kleinen Oberflchenrau-

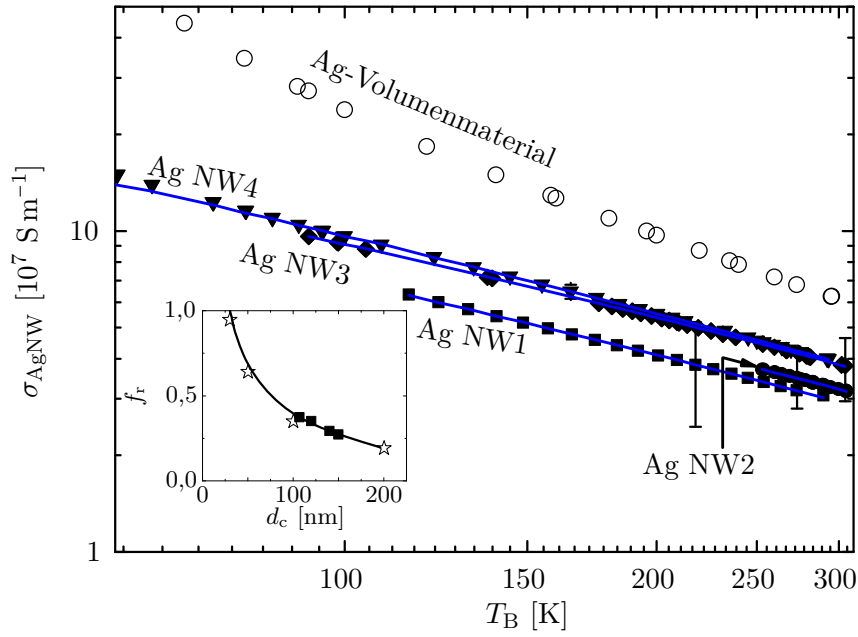


Abbildung 68: Die elektrischen Leitfähigkeiten der Ag-Nanodrähte Ag NW1 (■), Ag NW2 (●), Ag NW3 (◆) und Ag NW4 (▼) sind als Funktion von T_B gezeigt. Die durchgezogenen blauen Linien stellen die nach Gleichung (92) angepassten Kurven dar. Referenzwerte des Ag-Volumenmaterials sind als ○ gekennzeichnet [47, 122]. Der innere Graph vergleicht das Verhältnis f_r von Ag NW1 bis Ag NW4 (■) mit Messungen von Bid *et al.* [21] an Ag-Nanodraht-Ensembles (☆) [85].

heiten (siehe Kapitel 12.3.2). Der relativ große Fehler von Ag NW1 resultiert aus Unsicherheiten, die in diesem speziellen Fall durch die STEM-Aufnahmen bedingt sind.

Reinstes polykristallines Ag-Volumenmaterial (Reinheit: 99,9999 %, $RRR = 1800$) besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_B = 6,16 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [47]. Somit sind die

Tabelle 7: Die elektrische Leitfähigkeit σ_{AgNW} , der Temperaturkoeffizient des Widerstandes α und die Geometrie der Ag-Nanodrähte sind für Raumtemperatur zusammengefasst.

$\sigma_{\text{AgNW}} [10^7 \text{ S m}^{-1}]$	$\alpha [10^{-3} \text{ K}^{-1}]$	$d_c [\text{nm}]$	$l_0 [\mu\text{m}]$	Probe
$3,1 \pm 1,1$	$2,86 \pm 0,02$	120 ± 20	15 ± 1	Ag NW1
$3,5 \pm 0,6$	$2,88 \pm 0,02$	107 ± 5	11 ± 1	Ag NW2
$3,8 \pm 0,8$	$2,94 \pm 0,02$	140 ± 10	13 ± 1	Ag NW3
$4,0 \pm 0,2$	$2,95 \pm 0,02$	150 ± 3	14 ± 1	Ag NW4

elektrischen Leitfähigkeiten der Ag-Nanodrähte im Vergleich zum Volumenmaterial um 35 % bis 50 % reduziert. Reduzierte elektrische Leitfähigkeiten wurden auch an in Polyol gewachsenen Ag-Nanodrähten mit 40 nm und 50 nm Durchmesser gemessen [58, 123]. Innerhalb der Unsicherheiten ist die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur vergleichbar mit Berechnungen an dünnen trapezförmigen Ag-Nanodrähten [22].

Für Ag NW4 ist σ_{AgNW4} im Temperaturbereich von 1,4 K bis 300 K in Abb. 69 dargestellt. Unterhalb von 50 K weicht die elektrische Leitfähigkeit von Ag NW4 um mehrere Größenordnungen vom Volumenmaterial ab. Für $T_B < 20$ K geht die elektrische Leitfähigkeit von Ag NW4 in Sättigung, was eindeutig zeigt, dass die Oberflächenstreuung die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich beeinflusst. Insbesondere die mittlere freie Weglänge der Elektronen $\Lambda_{\text{el,NW}}(T_B)$ in Ag-Nanodrähten ist durch die Oberflächenstreuung reduziert.

Die mittlere freie Weglänge in den Ag-Nanodrähten kann mithilfe der Matthiessen'schen Regel

$$\Lambda_{\text{el,NW}}(T_B)^{-1} = \Lambda_{\text{el,B}}(T_B)^{-1} + \Lambda_{\text{el,SS}}^{-1} \quad (92)$$

abgeschätzt werden. Hierbei ist $\Lambda_{\text{el,B}}(T_B)$ die temperaturabhängige mittlere freie Weglänge des Volumenmaterials und $\Lambda_{\text{el,SS}}(T_B)$ die temperaturunabhängige mittlere freie Weglänge, welche durch die Oberflächenstreuung zustande kommt. Da $\sigma \propto \Lambda_{\text{el}}$,

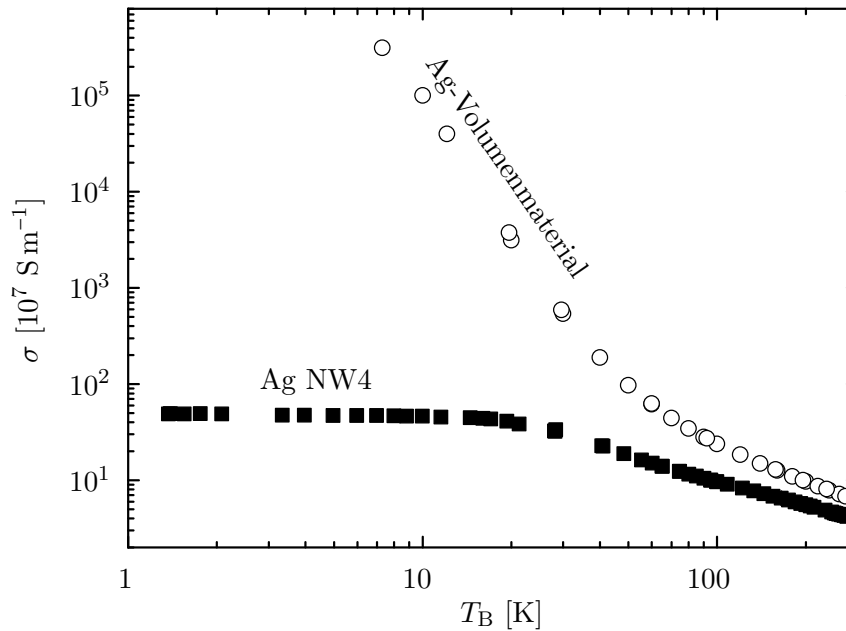


Abbildung 69: Die elektrische Leitfähigkeit von Ag NW4 ist für den gesamten Temperaturbereich im Vergleich zum Ag-Volumenmaterial [47, 122] gezeigt [85].

können relative Änderungen der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Ag-Nanodraht und im Volumenmaterial durch

$$\Lambda_{\text{el,B}}(T_B) = \frac{\sigma_B(T_B)}{\sigma_B(\text{RT})} \Lambda_{\text{el,B}}(\text{RT}) \quad \text{und} \quad (93)$$

$$\Lambda_{\text{el,NW}}(T_B) = \frac{\sigma_{\text{AgNW}}(T_B)}{\sigma_{\text{AgNW}}(\text{RT})} \Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT}) \quad (94)$$

beschrieben werden. Durch Einsetzen der Gleichungen (93) und (94) in die Gleichung (92) können die relativen Änderungen von σ_{AgNW} durch die freien Parameter $\Lambda_{\text{el,NW}}(T_B)$ und $\Lambda_{\text{el,SS}}$ angepasst werden. Hierzu wurden die Referenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit des Volumenmaterials $\sigma_B(T_B)$ [47, 122] und die in Stojanovic *et al.* [24] gegebene mittlere freie Weglänge des Volumenmaterials bei Raumtemperatur von $\Lambda_{\text{el,B}}(\text{RT}) = 53 \text{ nm}$ verwendet. Die angepassten Parameter der Ag-Nanodrähte sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Die dazugehörigen Graphen sind in Abb. 68 als durchgezogene Linien gezeigt. Die Parameter der Anpassung sind für den Bereich des diffusiven Transportes ($T_B \gtrsim T_{\text{SS}}$) gültig, für welchen $\Lambda_{\text{el,SS}}$ temperaturunabhängig ist.

Tabelle 8: Die aus Gleichung (92) bestimmten Parameter für das Durchmesser Verhältnis f_r , die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei Raumtemperatur $\Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT})$ und die mittlere freie Weglänge der Oberflächenstreuung $\Lambda_{\text{el,SS}}$.

f_r	$d_c[\text{nm}]$	$\Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT})$	$\Lambda_{\text{el,SS}}$	Probe
0,35	120 ± 20	42 nm	186 nm	Ag NW1
0,37	107 ± 5	40 nm	161 nm	Ag NW2
0,29	140 ± 10	41 nm	182 nm	Ag NW3
0,27	150 ± 3	41 nm	210 nm	Ag NW4

Man beobachtet, dass $\Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT})$ in Bezug auf $\Lambda_{\text{el,B}}(\text{RT})$ reduziert ist. Wie in Bid *et al.* [21] wurden die Verhältnisse $f_r = \Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT})/d_c$ berechnet. Diese sind im inneren Graphen der Abb. 68 dargestellt und stimmen mit Bid *et al.* [21] überein. Dementsprechend verhalten sich die $\Lambda_{\text{el,NW}}(\text{RT})$ wie theoretisch in Dingle [124] beschrieben. Die resultierenden Streulängen der Oberflächenstreuung $\Lambda_{\text{el,SS}}$ sind in der Größenordnung der Ag-Nanodrahtdurchmesser und bestätigen somit den Einfluss der Oberflächenstreuung.

12.3.5 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Die 3ω -Methode (siehe Kapitel 5.3) wurde in Vierpunktkonfiguration angewendet, um die Wärmeleitfähigkeit λ_{AgNW} der Ag-Nanodrähte und deren thermischen Leitwert $G = \lambda_{\text{AgNW}} \frac{A}{l_0}$ zu bestimmen. Hierfür wurden die erste Harmonische des

Spannungsabfalls $U_{1\omega}$ und die dritte Harmonische des Spannungsabfalls $U_{3\omega}$ über den Ag-Nandrähten im Vakuum gemessen. Die Messungen von $U_{1\omega}$ und $U_{3\omega}$ im Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 kHz zeigen keine Frequenzabhängigkeit, wie es für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mittels der 3ω -Methode vorausgesetzt wird [78, 125].

Im Temperaturbereich von 1,4 K bis Raumtemperatur wurden $U_{1\omega}$ und $U_{3\omega}$ bei einer Frequenz von $\nu = 123$ Hz gemessen. Wie in Abb. 70 gezeigt, verhält sich $U_{3\omega}$ im gesamten Temperaturbereich proportional zu $U_{1\omega}^3$. Eine zufällige Fluktuation im Bereich von etwa 2 μ V der $U_{3\omega}$ -Spannung wurde für kleine Anregungsspannungen U_0 und für Temperaturen $T_B > 150$ K beobachtet. Dementsprechend wurden die Daten für $T_B > 150$ K für $U_{3\omega}$ -Spannungen $U_{3\omega} > 2$ μ V ausgewertet. Für $T_B < 150$ K wurden alle Messwerte in Betracht gezogen. Aus den Anstiegen von $U_{3\omega}(U_{1\omega}^3)$ kann der thermische Leitwert G mit

$$G = \frac{\alpha}{24R_{\text{AgNW}}} \frac{U_{1\omega}^3}{U_{3\omega}} \quad (95)$$

berechnet werden (siehe Gleichung (64)) [78]. Hierbei ist R_{AgNW} der elektrische Widerstand des Ag-Nanddrahtes (siehe Abb. 66 und 67) und α der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes des Ag-Nanddrahtes (siehe Abb. 67(b)). Unter Annahme einer zylinderförmigen Querschnittsfläche A des Ag-Nanddrahtes

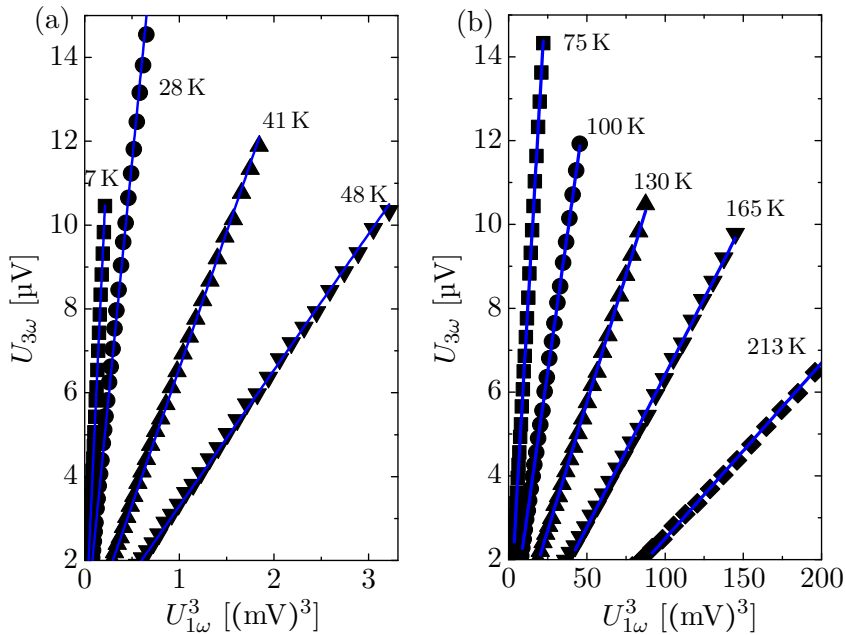


Abbildung 70: Gezeigt ist die gemessene $U_{3\omega}$ -Spannung von Ag NW4 als Funktion von $U_{1\omega}^3$ für (a) den Temperaturbereich von 7 K bis 48 K und (b) den Temperaturbereich von 75 K bis 213 K [85].

ergibt sich für die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur $\lambda_{\text{AgNW,exp}} = (220 \pm 30) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, welche in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials $\lambda_{\text{B}} = 429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ reduziert ist [48].

Im Allgemeinen könnte die Reduktion von λ_{AgNW} durch die reduzierte elektrische Leitfähigkeit erklärt werden. Hierfür wurde zunächst eine temperaturunabhängige Lorenzzahl L im Rahmen der Wiedemann-Franz-Relation angenommen. Für den elektrischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit gilt entsprechend $\lambda_e(T_{\text{B}}) = L\sigma_{\text{AgNW}}(T_{\text{B}})T_{\text{B}}$. Der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit kann hier vernachlässigt werden, da ein reines Metall betrachtet wird [25, 30]. Im Volumenmaterial findet man bei Raumtemperatur eine reduzierte Lorenzzahl $L_{\text{Ag}} = 0,96L_0$ [126]. In Abb. 71 wird die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{AgNW,exp}}(T_{\text{B}})$ mit $\lambda_e(T_{\text{B}})$ verglichen.

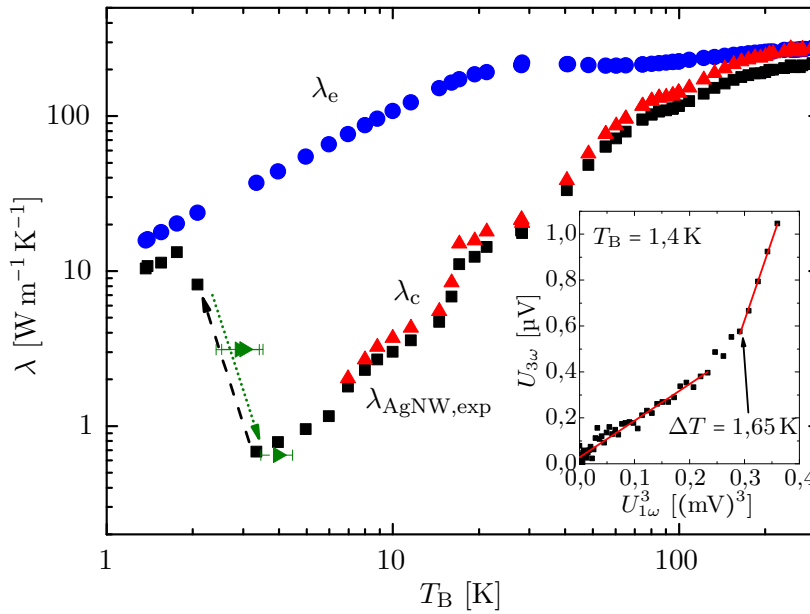


Abbildung 71: Die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{AgNW,exp}}(T_{\text{B}})$ von Ag NW4 (■) und der berechnete elektrische Anteil der Wärmeleitfähigkeit λ_e (●) für die konstante Lorenzzahl L_{Ag} sind gezeigt. Weiterhin ist die korrigierte Wärmeleitfähigkeit λ_c (▲) gezeigt, welche für einen thermischen Kontaktwiderstand berechnet wurde, sodass die Bedingung $\lambda_c(RT) = \lambda_e(RT) = L_{\text{Ag}}\sigma_{\text{AgNW}}(RT)RT$ gilt. Der schwarz gestrichelte Pfeil kennzeichnet einen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit für $T_{\text{B}} < 2 \text{ K}$. Der grün gepunktete Pfeil und die ► kennzeichnen die Charakteristik der Wärmeleitfähigkeit des Ag-Nanodrahtes, dessen Temperatur durch Joulsche Erwärmung oberhalb von T_{B} liegt. Der innere Graph stellt $U_{3\omega}(U_{1\omega}^3)$ bei $T_{\text{B}} = 1,4 \text{ K}$ dar. Für die mittlere Temperaturerhöhung $\Delta T > 1,65 \text{ K}$ wurde die Wärmeleitfähigkeit aus dem Anstieg bestimmt und ist als ► im Hauptbild gezeigt [85].

Bei Raumtemperatur ist $\lambda_{\text{AgNW,exp}}$ mit λ_e vergleichbar, jedoch steigt die Differenz $\lambda_e - \lambda_{\text{AgNW}}$ mit fallendem T_B . Erst unterhalb von $T_B = 2 \text{ K}$ beobachtet man, dass $\lambda_{\text{AgNW,exp}}$ gegen λ_e strebt. Die Messungen bei $T_B = 1,4 \text{ K}$, welche im inneren Graphen der Abb. 71 dargestellt sind, zeigen einen zusätzlichen Anstieg von $U_{3\omega}(U_{1\omega}^3)$ bei Heizleistungen oberhalb von $0,3 \mu\text{W}$. Dieser Anstieg wird beobachtet, wenn die mittlere Temperatur $T_B + \Delta T$ des Ag-Nanodrahtes 3 K übersteigt. Hierbei wurde ΔT mit Gleichung (62) ermittelt. Die Wärmeleitfähigkeiten, welche aus den zusätzlichen Anstiegen resultieren, wurden unter Beachtung von ΔT ausgewertet und sind ebenfalls in Abb. 71 aufgetragen. Diese zusätzlichen Werte folgen dem Temperaturverlauf von λ_{AgNW} und bestätigen das Minimum der Wärmeleitfähigkeit bei etwa 3 K . Die Messungen verdeutlichen, dass Temperaturänderungen bei tiefen Temperaturen das gemessene λ_{AgNW} beeinflussen können und entsprechend überprüft werden muss, dass $\Delta T < T_B$ gilt.

Weiterhin wurde eine schwache Erhöhung von $\lambda_{\text{AgNW,exp}}$ bei etwa 20 K beobachtet. Dies könnte auf die starke Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen hindeuten, wie sie im reinen und getemperten Volumenmaterial beobachtet wird (siehe Abb. 10). Die starke Abschwächung dieses Merkmals ist wahrscheinlich auf die Oberflächenstreuung zurückzuführen. Wie in Kapitel 2.6 gezeigt, hängt das Maximum der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen vom Restwiderstand ab, welcher hier durch die Oberflächenstreuung deutlich größer als im Volumenmaterial ausfällt.

Im Folgenden wird der Einfluss eines möglichen Kontaktwiderstandes auf $\lambda_{\text{AgNW,exp}}$ diskutiert. Hierfür wird zunächst der experimentell bestimmte Wärmewiderstand $R_{\text{th,exp}}(T_B) = 1/G_{\text{th,exp}}(T_B)$ mit dem Wärmewiderstand $R_{\text{th,EBID}}(T_B)$ der EBID-Kontakte verglichen. Dabei kann $R_{\text{th,EBID}}(T_B)$ durch die Größe der Kontaktflächen und den Literaturwert des thermischen Leitwerts von EBID-Kontakten abgeschätzt werden. Eine untere Grenze für die Kontaktfläche ist durch die Kontaktlänge und den halben Umfang des Ag-Nanodrahtes durch $700 \text{ nm} \times \pi d_d/2 \approx 1,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ gegeben. Mit dem thermischen Leitwert der EBID-Kontakte, welchen Bifano *et al.* [113] mit $170 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur angibt, kann der thermische Kontaktwiderstand der EBID-Kontakte zu $R_{\text{th,EBID}} = 1,8 \times 10^4 \text{ K W}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der experimentell bestimmte thermische Widerstand ergibt $R_{\text{th,exp}} = 3,6 \times 10^6 \text{ K W}^{-1}$ und liegt damit bei Raumtemperatur um zwei Größenordnungen über dem thermischen Kontaktwiderstand. Der experimentell bestimmte thermische Widerstand dominiert den thermischen Widerstand der EBID-Kontakte im gesamten Temperaturbereich, wohingegen sich der Einfluss des Kontaktwiderstandes mit fallenden Temperaturen verringert. Dies ist in Abb. 72 gezeigt, wobei die Temperaturabhängigkeit von $R_{\text{th,EBID}}(T_B)$ aus den theoretisch berechneten Leitwerten von EBID-Kontakten stammt [113].

Für den Fall, dass der thermische Kontaktwiderstand aus Bifano *et al.* [113] zu klein bestimmt wurde, ergibt sich eine Korrektur der Wärmeleitfähigkeit des Ag-Nanodrahtes durch folgenden Ansatz. Im Allgemeinen setzt sich der thermische

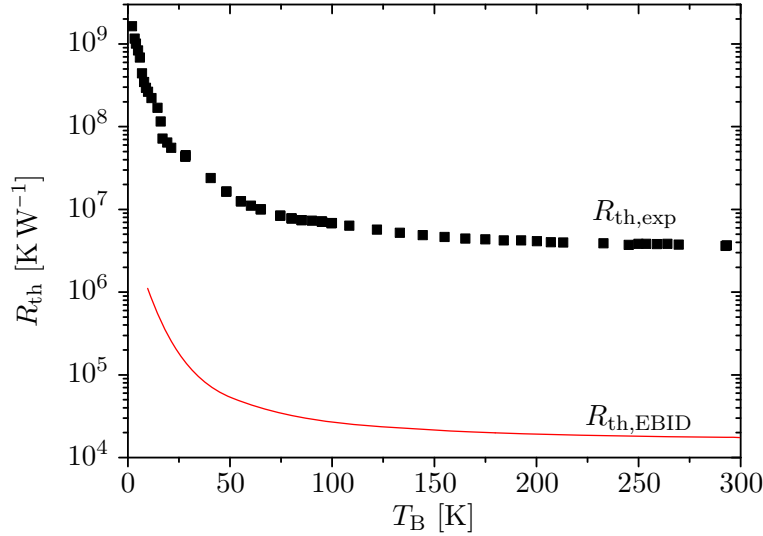


Abbildung 72: Der gemessene thermische Gesamtwiderstand $R_{\text{th,exp}}$ von Ag NW4 ist mit dem thermischen Kontaktwiderstand von EBID-Kontakten $R_{\text{th,EBID}}$ [113] verglichen [85].

Gesamtwiderstand $R_{\text{th,exp}}(T_B)$ additiv aus dem thermischen Widerstand des Ag-Nanodrahtes $R_{\text{th,NW}}(T_B)$ und dem thermischen Kontaktwiderstand $R_{\text{th,EBID}}(T_B)$ zusammen, da diese in Serie vorliegen. Eine Veränderung des thermischen Kontaktwiderstandes $R_{\text{th,EBID}}(T_B)$ soll über den Skalenfaktor a erfolgen. Dann ergibt sich der korrigierte thermische Widerstand des Ag-Nanodrahtes aus $R_{\text{th,NW}}(T_B) = R_{\text{th,exp}}(T_B) - aR_{\text{th,EBID}}(T_B)$. Dementsprechend ergibt sich die korrigierte Wärmeleitfähigkeit eines Ag-Nanodrahtes aus der Gleichung

$$\lambda_c = \frac{1}{R_{\text{th,NW}}} \frac{l}{A}. \quad (96)$$

Die maximal mögliche Korrektur ist durch die Wiedemann-Franz-Relation gegeben, indem $\lambda_c = \lambda_e$ für Raumtemperatur erfüllt wird. Diese Bedingung gilt für $a = 45$. Die entsprechende Temperaturabhängigkeit von λ_c ist in Abb. 71 gezeigt. Man sieht, dass selbst die größtmögliche Korrektur in λ_c die Abweichung von λ_e bei tiefen Temperaturen nicht erklären kann. Außerdem nimmt die Differenz $\lambda_c - \lambda_{\text{AgNW,exp}}$ mit fallender Temperatur ab. Da selbst die maximale Korrektur bezüglich des Kontaktwiderstandes kleinere Wärmeleitfähigkeiten als λ_e liefert, muss die Lorenzzahl temperaturabhängig sein.

In diesem Fall erfolgt die experimentelle Bestimmung der temperaturabhängigen Lorenzzahl $L(T_B)$ durch

$$L(T_B) = \frac{\lambda_{\text{AgNW}}(T_B)}{\sigma_{\text{AgNW}}(T_B)T_B} = \frac{R_{\text{AgNW}}}{R_{\text{th,NW}}} \frac{1}{T_B}. \quad (97)$$

Dementsprechend hangt $L(T_B)$ des Ag-Nanodrahtes nur von dessen elektrischem und thermischem Widerstand ab. Wenn der thermische Kontaktwiderstand vernachlassigt werden kann ($R_{th,EBID} = 0$), ist $L(T_B)$ durch

$$L(T_B) = \frac{\alpha(T_B)}{24T_B} \frac{U_{1\omega}^3(T_B)}{U_{3\omega}(T_B)} \quad (98)$$

bestimmt. Die Lorenzzahl hangt also vom Spannungsverhaltis $U_{1\omega}^3(T_B)/U_{3\omega}(T_B)$, dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes α und der Badtemperatur T_B ab. Die berechneten $L(T_B)$ fur Ag NW4 wurden in Bezug auf L_0 normiert und sind als Funktion der normierten Temperatur $T_B/\Theta_{D,Ag}$ in Abb. 73 in Kapitel 13.2 gezeigt und diskutiert.

13 Diskussion der morphologischen, strukturellen, chemischen und thermoelektrischen Eigenschaften von Silbernanodrähten

13.1 Strukturelle und thermoelektrische Eigenschaften

Die strukturelle Analyse durch SAED ergab, dass die Ag-Nanodrähte einkristallin und entlang der $[110]$ -Richtung des flächenzentrierten, kubischen Gitters gewachsen sind. Das Wachstum entlang der $[110]$ -Richtung wurde ebenfalls von Liu *et al.* [127] beobachtet. Die untersuchten Ag-Nanodrähte zeigten Zwillingsgrenzen, welche parallel zur Wachstumsrichtung liegen. Von Sun *et al.* [59] wurde gezeigt, dass Zwillingsgrenzen aus den ursprünglichen Zwillingsgrenzflächen der Ag-Partikel entstehen, welche im Ag-Nanodraht fortgesetzt werden. Während des Wachstums werden Ag-Atome bevorzugt an Zwillingsgrenzen angelagert, wobei das Breitenwachstum durch PVP-Moleküle, welche sich an die Seitenflächen anlagern, unterdrückt wird. Somit werden ursprüngliche Grenzflächen parallel zur Wachstumsrichtung im Ag-Nanodraht fortgeführt.

Die EDX-Messungen haben vereinzelt Überreste einer etwa 5 nm dicken kohlenstoffhaltigen Hülle gezeigt. Diese kann wahrscheinlich dem PVP-Stabilisator zugeschrieben werden, welcher bei der Synthese verwendet wird [128]. Bei der Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit der Ag-Nanodrähte ist der Durchmesser des Ag-Kerns zu verwenden, da PVP eine geringe elektrische Leitfähigkeit ($\approx 1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) zeigt [129].

Vereinzelt auftretende Knickstellen wurden beobachtet, wobei die $[110]$ -Richtung entlang der Wachstumsrichtung erhalten bleibt und Korngrenzen an den Knickstellen auftreten. Diese Korngrenzen können im Allgemeinen als Streuzentren für Elektronen und Phononen wirken. Hier kann Korngrenzenstreuung jedoch vernachlässigt werden, da ausschließlich Ag NW2 eine einzige Knickstelle aufwies. Ebenfalls kann die Streuung an Zwillingsgrenzen vernachlässigt werden, da diese nur einen geringen Einfluss auf die Transporteigenschaften hat [22].

Sowohl der Seebeckkoeffizient $S_{\text{Ag,Pt}}$ als auch dessen Temperaturabhängigkeit stimmen mit dem Volumenmaterial überein. Da der Seebeckkoeffizient stark von der Materialzusammensetzung abhängt, spricht die Übereinstimmung mit dem Volumenmaterial sowohl für die Reinheit der Ag-Nanodrähte als auch für die Genauigkeit der Messmethode.

Die elektrischen Messungen zeigten im Vergleich zum Volumenmaterial eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit σ_{AgNW} . Reduzierte elektrische Leitfähigkeiten in Ag-Nanodrahtensembles mit vergleichbaren Durchmessern wurden ebenfalls von Bid *et al.* [21] gemessen und stimmen mit den hier gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten überein. Die reduzierte elektrische Leitfähigkeit ist der Oberflächenstreuung

zuzuordnen, wie Messungen und Berechnungen an trapezförmigen Ag-Nanostrühten von Huang *et al.* [22] zeigen. Bei Temperaturen ($T_B < \Theta_{D,Ag}$) wurden Abweichungen des Widerstandsverhaltens zu den Messungen an Ag-Nanostrühtensembles und auch zur klassischen Beschreibung mit der Bloch-Grüneisen-Gleichung gefunden. Hierfür ist wahrscheinlich die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenstreuung verantwortlich. Durch die strukturelle und chemische Untersuchung der Ag-Nanostrühte kann der Einfluss von Defekten, Störstellen und Korngrenzen ausgeschlossen werden. Die hohe Kristallqualität der hier gemessenen Ag-Nanostrühte ist auch am Restwiderstandsverhältnis zu sehen, welches $RRR = 12$ ergab. Dieses ist groß im Vergleich zu den Ag-Nanostrühtensemblesmessungen, welche RRR von 2 bis 6 zeigten [21]. Die temperaturabhängigen Messungen des Widerstandes zeigen metallisches Verhalten und bestätigen, dass die Reduktion von σ_{AgNW} durch eine zusätzliche Streuung an der Oberfläche verursacht werden kann. Dies wird durch das erhöhte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des Ag-Nanostrühtes begünstigt.

Auch die gemessene Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{AgNW,exp}$ ist im Vergleich zum Volumenmaterial reduziert. Sie fällt monoton mit sinkendem T_B für $T_B > 2$ K. Ein ähnliches Verhalten der Wärmeleitfähigkeit wurde bei $100 \text{ nm} \times 180 \text{ nm}$ Nickelnanostrühten beobachtet [25]. Weiterhin zeigten die Nickelnanostrühte eine starke Reduktion der Lorenzzahl L für $T_B < 60$ K. Aus den Messungen von σ_{AgNW} und λ_{AgNW} kann geschlossen werden, dass die Lorenzzahl in Ag-Nanostrühten temperaturabhängig ist, was im folgenden Kapitel diskutiert wird.

13.2 Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl

Im Allgemeinen ist die Lorenzzahl in Metallen durch Gleichung (48) in Kapitel 2.3 gegeben [30, 37]. Hierbei ist $L(T_B)$ von der Streuung an Unreinheiten abhängig, welche durch den Term R_0/R_{e-ph} beschrieben wird. Die berechneten Graphen für $L(T_B)/L_0$ sind für verschiedene R_0/R_{e-ph} in Abb. 73 anhand von durchgezogenen Linien gezeigt. Für $R_0 \neq 0$ besitzt $L(T_B)$ ein Minimum. Für $T_B \rightarrow 0$ und für hohe Temperaturen konvergiert $L(T_B)$ gegen L_0 . Hierbei steigt die Abweichung in Bezug auf L_0 mit steigender Materialreinheit. Wenn $R_0 = 0$, zeigt $L(T_B)$ quadratisches Verhalten und konvergiert für $T_B \rightarrow 0$ gegen $L = 0$.

Für Ag NW4 wurde festgestellt, dass der Verlauf von $L(T_B)/L_0$ der Charakteristik eines reinen Metalls folgt und für $T_B < 2$ K gegen L_0 strebt. Für $0,01 < T_B < 0,4\Theta_{D,Ag}$ zeigt $L(T_B)$ quadratisches Verhalten in T_B und stimmt somit vollständig mit der Theorie von Makinson [37] überein. Oberhalb von $0,4\Theta_{D,Ag}$ weicht $L(T_B)$ im Vergleich zur Theorie um maximal 16 % ab. Eine ähnliche Reduzierung wurde in polykristallinen Pt-Nanostrühten mit 130 nm Durchmesser beobachtet (siehe ∇ in Abb. 73) [18]. Hierbei ist Ag mit Pt vergleichbar, weil beides monovalente Metalle mit ähnlicher Debye-Temperatur ($\Theta_{D,Pt} = (234 \pm 6) \text{ K}$ [132]) sind. Es ist anzumerken, dass die Lorenzzahlen für Pt- und Ag-Nanostrühte bei Raumtemperatur außerhalb

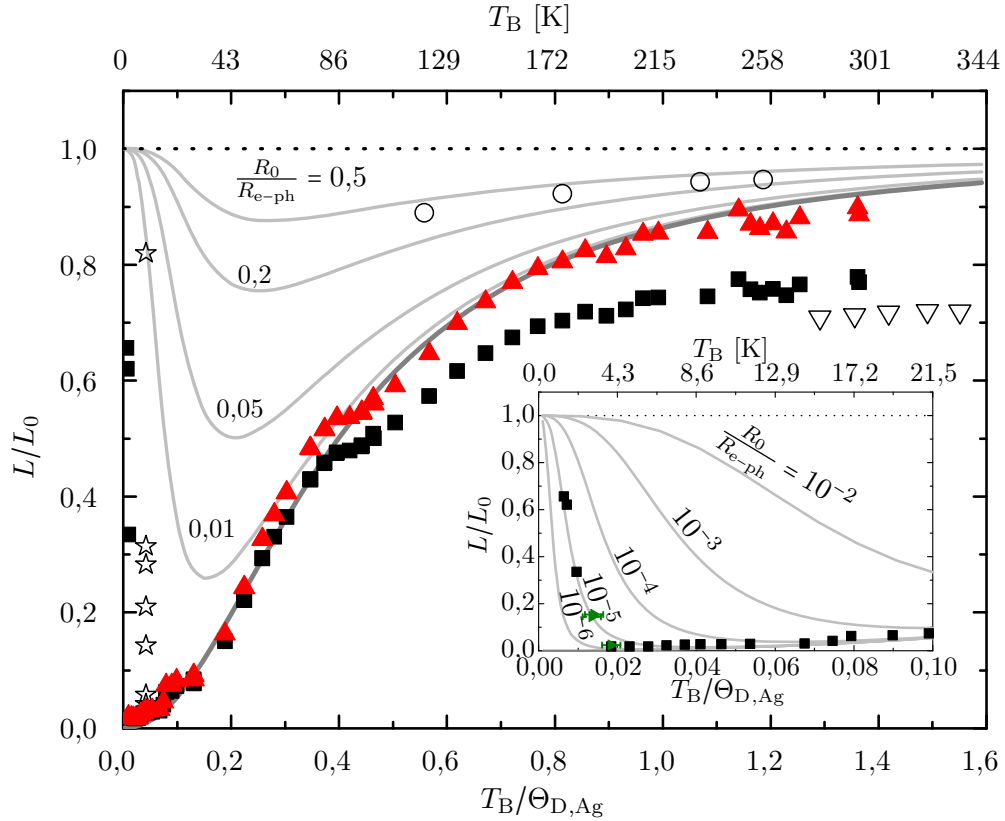


Abbildung 73: Die normierte gemessene Lorenzzahl (■) und die für einen Kontaktwiderstand korrigierte Lorenzzahl (▲) von Ag NW4 sind als Funktion der normierten Temperatur $T_B/\Theta_{D,Ag}$ gezeigt. Referenzwerte des Volumenmaterials sind als ○ dargestellt [130]. Tieftemperaturmessungen an Volumenmaterial mit unterschiedlichem RRR sind als ☆ gezeigt [131]. Gemessene Referenzwerte an Pt-Nanodrähten mit 130 nm Durchmesser sind als ▽ dargestellt [18]. Die dunkelgraue durchgezogene Linie zeigt den theoretischen Verlauf von $L(T_B)/L_0$ für ein defektfreies monovalentes Metall, wohingegen die hellgrauen Linien $L(T_B)/L_0$ für verschiedene Defektkonzentrationen zeigen [30]. Im inneren Graphen sind die gemessenen Werte mit den Theoriewerten für sehr hohe Reinheiten verglichen. Die ► stellen Werte dar, welche am geheizten Ag-Nanodraht für $T_B < 2$ K gemessen wurden (siehe Abb. 71) [85].

des theoretisch möglichen Bereichs liegen. Möglicherweise könnte die Reduktion von L durch die Verwendung der realen Phononendispersion der Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden.

Die Abweichung von $L(T_B)$ wurde in Bezug auf einen thermischen Kontaktwider-

stand analysiert. Analog zur Berechnung der korrigierten Wärmeleitfähigkeit λ_c (siehe Kapitel 12.3.5) wurde $L(T_B)$ unter Beachtung eines thermischen Kontaktwiderstandes $aR_{th,EBID}(T_B)$ mit Gleichung (97) berechnet. Die Beachtung eines thermischen Kontaktwiderstandes führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung von $L(T_B)$. Für $a = 30$ stimmen die gemessenen Werte für $L(T_B)$ im gesamten Temperaturbereich mit der Theorie eines sehr reinen Metalls überein, wie es in Abb. 73 (\blacktriangle) gezeigt ist. Für diese Korrektur ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von $256 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, was einer Korrektur von 16 % in Bezug auf den gemessenen Wert entspricht. Mit abnehmendem T_B nimmt der Einfluss des thermischen Kontaktwiderstandes ab, sodass die Korrektur für $T_B < 0,4\Theta_{D,Ag}$ keinen signifikanten Einfluss hat, wie man in Abb. 73 erkennt.

Im inneren Graphen der Abb. 73 ist das beobachtete Minimum von $L(T_B)$ als Funktion der normierten Temperatur für $T_B/\Theta_{D,Ag} < 0,01$ gezeigt. Der Verlauf des Graphen entspricht der theoretischen Kurve für $R_0/R_{e-ph} \approx 1 \times 10^{-5}$. Zur Bewertung der Reinheit der Ag-Nanostrühte wurde die Lorenzzahl von Ag NW4 bei 9 K mit dem Volumenmaterial verschiedener Restwiderstandsverhältnisse RRR verglichen. Hierbei ist $L(9 \text{ K})/L_0 = 0,02$ für Ag NW4 und $L(9 \text{ K})/L_0 = 0,04$ für das Volumenmaterial mit $RRR = 3300$ [131]. Da das Verhältnis der Lorenzzahl des Ag-Nanostrühtes kleiner als das Verhältnis im Volumenmaterial ist, zeigt der Ag-Nanostrüht eine höhere Reinheit als das Volumenmaterial. Es ist anzumerken, dass das gemessene RRR der Ag-Nanostrühte im Vergleich zum Volumenmaterial aufgrund der dominierenden Oberflächenstreuungen reduziert ist. Im Gegensatz dazu ergibt sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Volumenmaterial bei tiefen Temperaturen aus der Streuung an Unreinheiten. Somit gibt das Restwiderstandsverhältnis RRR der Ag-Nanostrühte keinen Aufschluss über die Materialreinheit, wie es beim Volumenmaterial der Fall ist. Wie oben erläutert, gibt die Temperaturabhängigkeit von $L(T_B)$ Hinweise auf die intrinsischen Eigenschaften des Ag-Nanostrühtes. Es zeigt sich, dass die Lorenzzahl unabhängig von der Oberflächenstreuung ist.

Es ist weiterhin anzumerken, dass die Debye-Temperatur des Volumenmaterials $\Theta_{D,Ag} = 215 \text{ K}$ in Abb. 73 zur Normierung der Temperatur verwendet wurde. Ein kleinerer Wert für Θ_D , wie er von Bid *et al.* [21] und Kamalakar *et al.* [133] aus der Anpassung des Bloch-Grüneisen-Gesetzes bestimmt wurde, würde zu einer Verschiebung aller Messwerte in den theoretisch nicht möglichen Bereich führen. Im Gegensatz dazu verschiebt die Verwendung größerer Θ_D die Messwerte in den theoretisch möglichen Bereich, wobei dann der Verlauf der gemessenen Kurve nicht mit den theoretischen Kurven übereinstimmt. Dementsprechend deuten sowohl die Messungen von $\sigma_{AgNW}(T_B)$ als auch die Messungen von $L(T_B)$ auf eine unveränderte Debye-Temperatur der Ag-Nanostrühte hin.

13.3 Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen mittleren freien Weglänge

Im Folgenden werden die Streuprozesse anhand der temperaturabhängigen elektrischen mittleren freien Weglänge der Ladungsträger Λ_{el} und der mittleren freien Weglänge des Wärmetransportes Λ_{th} betrachtet. Hierbei wird $\Lambda_{\text{el,NW}}(T_{\text{B}})$ durch Gleichung (94) und $\Lambda_{\text{th,NW}}(T_{\text{B}})$ durch

$$\Lambda_{\text{th,NW}}(T_{\text{B}}) = \frac{3\lambda_{\text{AgNW,exp}}}{C_e(T_{\text{B}})v_{\text{F}}} \quad (99)$$

bestimmt (siehe Gleichung (14) in Kapitel 2.3). Hierbei ist $C_e(T_{\text{B}})$ die spezifische Wärme des Elektronengases und v_{F} die Fermigeschwindigkeit von Ag. Für die Berechnung wurde eine isotrope Fermikugel angenommen, sodass die Fermigeschwindigkeit und die spezifische Wärme des Elektronengases mit den Gleichungen (16) und (17) bestimmt werden können. In Abb. 74 sind $\Lambda_{\text{el,NW}}(T_{\text{B}})$ und $\Lambda_{\text{th,NW}}(T_{\text{B}})$ als Funktion von $T_{\text{B}}/\Theta_{\text{D,Ag}}$ gezeigt.

Aus der TEM-Untersuchung konnte geschlossen werden, dass Streuung an Korngrenzen in den Ag-Nanodrähten vernachlässigt werden kann. Dementsprechend wird der Transport in den Ag-Nanodrähten durch Elektron-Phonon-Streuung, Elektron-Oberflächen-Streuung und Streuung an Unreinheiten bestimmt. Es wurden die drei Temperaturbereiche I, II und III definiert, in welchen der Einfluss der einzelnen Streumechanismen auf den Transport im Folgenden diskutiert wird (siehe Abb. 74).

Beginnend bei Raumtemperatur (Bereich I in Abb. 74) steigen $\Lambda_{\text{el,NW}}$ und $\Lambda_{\text{th,NW}}$ mit fallendem T_{B} . Hierbei ist der Anstieg von $\Lambda_{\text{th,NW}}$ geringer als der von $\Lambda_{\text{el,NW}}$. Bis zu einer Temperatur von $T_{\text{I-II}} \approx 0,3\Theta_{\text{D,Ag}}$ beobachtet man diffusive Streuung, wobei die Elektron-Phonon-Streuung dominiert und die Wahrscheinlichkeit von Großwinkelstreuereignissen mit fallender Temperatur abnimmt [30]. Hierbei trägt jedes Streuereignis entgegen der Transportrichtung zum elektrischen und thermischen Widerstand bei. Weiterhin beeinflusst Oberflächenstreuung den elektrischen und thermischen Transport, welcher sich in verringerten $\Lambda_{\text{el,NW}}$ und $\Lambda_{\text{th,NW}}$ in Bezug auf die mittlere freie Weglänge des Volumenmaterials $\Lambda_{\text{el,B}}$ ausdrückt. In Kapitel 12.3.4 wurde die mittlere freie Weglänge für die Oberflächenstreuung $\Lambda_{\text{el,SS}}$ mittels der Matthiessen'schen Regel bestimmt. Die bestimmten $\Lambda_{\text{el,SS}}$ sind vergleichbar mit den Durchmessern der Ag-Nanodrähte, was ein weiteres Indiz für die Oberflächenstreuung ist.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist im Vergleich zum Volumenmaterial reduziert, was durch Oberflächenstreuung erklärt werden kann. Wenn die mittlere freie Weglänge des Volumenmaterials mit dem Verhältnis $\alpha_{\text{NW}}(T_{\text{B}})/\alpha_{\text{B}}(T_{\text{B}})$ multipliziert wird, erhält man $\Lambda_{\text{el,NW}}$ für $T_{\text{B}} > T_{\text{I-II}}$, wie in Abb. 74 gezeigt. Dieses Ergebnis bestätigt, dass das reduzierte α aus der Reduzierung der mittleren freien Elektronenweglänge $\Lambda_{\text{el,NW}}$ stammt. Dementsprechend kann das Verhältnis $\alpha_{\text{NW}}(T_{\text{B}})/\alpha_{\text{B}}(T_{\text{B}})$

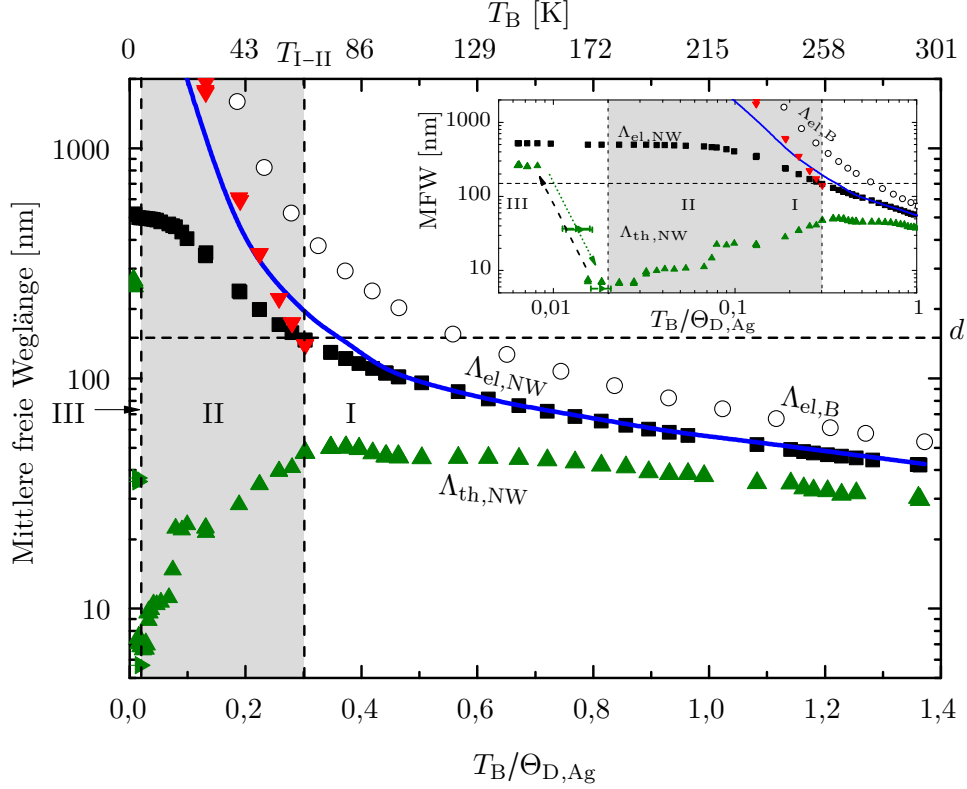


Abbildung 74: Die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge des Ladungstransportes $\Lambda_{el,NW}(T_B)$ (■) und der mittleren freien Weglänge des Wärmetransportes $\Lambda_{th,NW}(T_B)$ (▲, ►) von Ag NW4 sind als Funktion von $T_B/\Theta_{D,Ag}$ gezeigt. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen des Volumenmaterials $\Lambda_{el,B}(T_B)$ ist als ○ gezeigt. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus $\Lambda_{el,B}(T_B)\alpha_{NW}(T_B)/\alpha_B(T_B)$ und ist für $T > T_{I-II}$ vergleichbar mit $\Lambda_{el,NW}$. Die Referenzdaten des Volumenmaterials stammen aus White [130] und Stojanovic *et al.* [24]. Für $T_B < T_{I-II}$ ist die mittlere freie Weglänge entlang der Transportrichtung $\Lambda_{el,d}$ durch ▼ dargestellt. Die Bereiche I und II kennzeichnen die Temperaturintervalle, in denen diffusiver Transport und quasi-ballistischer Transport stattfindet. In Bereich III dominiert die Streuung an Unreinheiten. Im inneren Graphen ist der Tieftemperaturbereich auf einer logarithmischen Skala aufgetragen [85].

als mittlere freie Weglänge entlang der Transportrichtung interpretiert werden.

Bei der Temperatur $T_B = T_{I-II}$ ist der Durchmesser des Ag-Nanodrahtes vergleichbar mit $\Lambda_{el,NW}$. Der Streuwinkel γ kann durch $\gamma = \arcsin(\frac{2,82k_B T_B}{2v_s \hbar k_F})$ abgeschätzt werden und ergibt etwa 25° [30, 134]. Mit diesem Winkel ergibt die mittlere Streulänge $\Lambda_{el,NW} = \frac{d}{2\sin\gamma} \approx 200 \mu\text{m}$ und ist somit vergleichbar mit $\Lambda_{el,NW}(T_{I-II})$ und $\Lambda_{el,ss}$.

Im Temperaturintervall $0,01\Theta_{D,Ag} < T_B < T_{I-II}$ (Bereich II in Abb. 74) ist $\Lambda_{el,NW} > d$, sodass quasi-ballistischer Transport im Ag-Nanodraht vorliegt. In diesem Bereich findet Kleinwinkelstreuung der Elektronen an den Phononen statt, wobei der Streuwinkel mit fallendem T_B sinkt. Durch den geringen Streuwinkel sind viele Streueignisse notwendig, um ein Elektron vollständig zurückzustreuen. Weiterhin ist Kleinwinkelstreuung ein inelastischer Prozess, sodass jedes Streueignis den thermischen Widerstand erhöht (siehe Kapitel 2.5). Wie in Abb. 74 gezeigt, ist der Anstieg in $\Lambda_{el,NW}$ geringer als in $\Lambda_{el,B}$. Hierbei gilt im gesamten Temperaturintervall $\Lambda_{el,NW}/\Lambda_{th,NW} \propto L(T_B) \propto T_B^2$. Dementsprechend nimmt $\Lambda_{th,NW}$ für fallende Temperaturen im Bereich $0,01 < T_B < T_{I-II}$ signifikant ab. Gleichzeitig nimmt auch der Einfluss der Oberflächenstreuung auf $\Lambda_{el,NW}$ ab, wie es durch Gleichung (91) beschrieben wird. Für $T_B < 0,1\Theta_{D,Ag}$ geht $\Lambda_{el,NW}$ dementsprechend in Sättigung.

Es ist anzumerken, dass das bestimmte $\Lambda_{el,NW}$ eine Mittelung für alle Raumrichtungen darstellt. Hierbei ist der transversale Anteil von $\Lambda_{el,NW}$ durch den Durchmesser des Ag-Nanodrahtes d limitiert, sodass der longitudinale Anteil, also parallel zur Transportrichtung, größer als das bestimmte $\Lambda_{el,NW}$ sein kann. In einer groben Abschätzung kann die mittlere freie Weglänge entlang der Transportrichtung $\Lambda_{el,d}$ aus dem geometrischen Mittel $\Lambda_{el,NW} = \sqrt[3]{d^2\Lambda_{el,d}}$ abgeschätzt werden. Für $0,1\Theta_{D,Ag} < T_B < 0,3\Theta_{D,Ag}$ sieht man in Abb. 74, dass das so bestimmte $\Lambda_{el,d}$ mit $\Lambda_{el,B}\alpha_{NW}(T_B)/\alpha_B(T_B)$ vergleichbar ist. Dementsprechend kann die elektrische mittlere freie Weglänge in den Bereichen I und größtenteils II durch $\Lambda_{el,B}$ und das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten der Widerstände beschrieben werden.

Im Temperaturintervall $T_B < 0,01\Theta_D$ (Bereich III in Abb. 74) wird $\Lambda_{el,NW}$ vergleichbar mit dem Abstand der Unreinheiten, sodass diese bei der Streuung dominieren. Die Streuung an Unreinheiten ist elastisch und führt zu Großwinkelstreuung der Elektronen, sodass $\Lambda_{th,NW}$ ansteigt und L gegen L_0 strebt. Mit der oben beschriebenen Näherung ergibt sich für $\Lambda_{el,d}(1,4\text{ K}) \approx 6\text{ }\mu\text{m} > \Lambda_{el,NW}(1,4\text{ K}) \approx 0,5\text{ }\mu\text{m} \gg d = 0,15\text{ }\mu\text{m}$. Nach Fisher [134] ergibt sich die Transmission nach $\phi = \Lambda_{el}/(\Lambda_{el} + l_0)$. Bei $T_B = 1,4\text{ K}$ ergeben sich für die Transmission 3 % für $\Lambda_{el,NW}$ und 30 % für $\Lambda_{el,d}$.

13.4 Thermoelektrische Gütezahl von Silbernandrähten

Durch die Messung des Seebeckkoeffizienten S und der Lorentzzahl L kann die thermoelektrische Gütezahl ZT der Ag-Nanodrähte durch Gleichung (6) bestimmt werden. Für Raumtemperatur ergibt sich $ZT = 0,002$. Der geringe ZT -Wert ergibt sich aus dem geringen Seebeckkoeffizienten, wie er für ein Metall erwartet wird. Durch die Temperaturabhängigkeit von $S_{Ag,Pt}$ fällt ZT mit fallendem T_B . Bei $T_B \approx 150\text{ K}$ ergibt sich theoretisch ein Minimum in ZT , da $S_{Ag,Pt}$ das Vorzeichen wechselt [118, 119]. Unterhalb dieses Minimums wird erwartet, dass ZT zunächst ansteigt, dann jedoch ein Maximum durchläuft, da $S(T_B \rightarrow 0) = 0$.

14 Diskussion thermoelektrischer Eigenschaften von Bismutellurid- und Silbernanodrähten

Die folgende Diskussion stützt sich auf die Ergebnisse der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung einzelner Bismutellurid- und Silbernanodrähte, welche zusätzlich mittels TEM bezüglich ihrer Struktur und Zusammensetzung untersucht wurden.

Die analytische TEM und insbesondere die SAED-Aufnahmen der Nanodrähte beider Materialklassen haben gezeigt, dass die Nanodrähte einkristallin sind. Die Nanodrähte beider Materialien sind entlang der $[110]$ -Richtung gewachsen, sodass die Transportrichtung für beide äquivalent ist. Dennoch besitzen beide Materialsysteme unterschiedliche Kristallgitter. Silber kristallisiert im kubischen fcc-Gitter, wohingegen Bismutellurid eine rhomboedrische Struktur mit hexagonalen Ebenen aufweist. Der elektrische und thermische Transport in den Silbernanodrähten findet dementsprechend hauptsächlich in Richtung der nächsten Nachbarn und für $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte innerhalb der hexagonalen Basalebenen statt.

Die Silbernanodrähte haben Zwillingsgrenzen gezeigt, welche parallel zur Wachstumsrichtung verlaufen und den gesamten Silbernanodraht durchziehen. Weiterhin wurden vereinzelt Knickstellen gefunden, an denen Korngrenzen auftreten. Die Wachstumsrichtung entlang der $[110]$ -Richtung bleibt hier jedoch erhalten. Für die $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte wurden vereinzelte Korngrenzen und eine schwach ausgeprägte Textur gefunden, wobei benachbarte Kristallite weniger als 15° zueinander verdreht waren.

Hinsichtlich der Oberflächenmorphologie wurden glatte Nanodrähte für beide Materialsysteme gefunden. Weiterhin wurden bei den $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten der gleichen Charge auch Nanodrähte mit stark ausgeprägter Durchmesservariation gefunden. Sofern schwache Durchmesservariationen bei den Silbernanodrähten beobachtet wurden, kommen diese wahrscheinlich durch Elektromigration bei elektrischen Messungen mit hohen Stromdichten zustande. Die Durchmesser der Silbernanodrähte waren mit 107 nm bis 150 nm tendenziell kleiner als die der Bismutelluridnanodrähte mit 177 nm bis 300 nm.

Für beide Materialsysteme wurde eine Struktur bestehend aus einem Kern und einer amorphen Hülle festgestellt. In $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten enthielt die etwa 5 nm dicke Hülle Sauerstoff, Bismut und Tellur, sodass es sich wahrscheinlich um Bismut- und Telluroxide handelte. Im Gegensatz dazu variierte die Hüllendicke der Silbernanodrähte zwischen 2 nm und 9 nm. Die Hülle der Silbernanodrähte bestand hauptsächlich aus Kohlenstoff, welcher wahrscheinlich auf Überreste aus der PVP-Synthese hindeutet [128]. An Luft gelagerte Silbernanodrähte haben zusätzlich Silbersulfidpartikel gezeigt, welche aus der Sulfidisierung stammen. Da beide Materialklassen mit den in der Luft befindlichen Gasen reagieren, sollten sie in inerten

Atmosphären gelagert werden.

Die elektrische Leitfähigkeit der Silbernanodrähte war im Vergleich zu den $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten um zwei Größenordnungen größer. Dies ist insofern erwartet, da Silber ein Metall und Bismutellurid ein Halbleiter ist. Während die elektrischen Leitfähigkeiten der Silbernanodrähte im Vergleich zum Volumenmaterial verringert waren [85], zeigten die Bismutelluridnanodrähte erhöhte elektrische Leitfähigkeiten im Vergleich zum Volumenmaterial [84]. In Silbernanodrähten kommt die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Streuung der Elektronen an der Oberfläche zustande, was der Theorie von Dingle [124] entspricht und mit den bisherigen Messungen an Silbernanodrähten übereinstimmt [21, 22]. Tendenziell wird eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Verkleinerung der Durchmesser der Silbernanodrähte beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten der Bismutelluridnanodrähte für steigende Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse beobachtet, welche sich durch kleinere Durchmesser und die Oberflächenmorphologie ergeben. Dies deutet auf eine zusätzliche Oberflächenleitfähigkeit hin, welche insofern erwartet wird, da Bismutellurid zu den topologischen Isolatoren gehört [135].

Weitere Indizien für den Oberflächenzustand sind auch in den Seebeckkoeffizienten templatgewachsener Bismutelluridnanodrähte zu finden, welche im Vergleich zum Volumenmaterial verringert sind und wie in der Literatur [13, 16, 110] n -Typ-Verhalten zeigen. Sowohl die Seebeckkoeffizienten als auch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte deuten auf eine fast intrinsische Materialzusammensetzung hin. Im Gegensatz zu den verringerten Seebeckkoeffizienten der $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte stimmen die Seebeckkoeffizienten der Silbernanodrähte mit den Referenzwerten des Volumenmaterials im Temperaturbereich von 160 K bis 300 K überein. Im Vergleich sind die verringerten Seebeckkoeffizienten der Bismutelluridnanodrähte bei Raumtemperatur größer als die der metallischen Silbernanodrähte.

Die Wärmeleitfähigkeit in beiden Materialsystemen ist dahingehend zu unterscheiden, dass der Wärmetransport in den Silbernanodrähten durch Elektronen und in den fast intrinsischen $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähten durch Phononen dominiert wird. Zudem unterscheiden sich die Wärmeleitfähigkeiten der Volumenmaterialien beider Materialsysteme bei Raumtemperatur um etwa zwei Größenordnungen. Dennoch konnte für beide Materialsysteme der Einfluss der Oberflächenstreuung auf den Wärmetransport festgestellt werden, welcher sich in reduzierten Wärmeleitfähigkeiten bei Raumtemperatur zeigt. Für $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte wurde die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit durch die Einbringung einer ausgeprägten Durchmesservariation beobachtet. Hierbei führen sehr tiefe Einkerbungen zu Nanodraht-Vakuum-Grenzflächen, welche nahezu senkrecht zur Transportrichtung ausgerichtet sind und somit Streuzentren darstellen, an denen Phononen zurückgestreut und die Wärmeleitfähigkeit verringert wird. Für die Wärmeleitfähigkeit der Silbernanodrähte spielt die Streuung der Elektronen an der Oberfläche sowie die Kleinwinkelstreuung bei

tieften Temperaturen eine bedeutende Rolle. Aufgrund dieser wurde mit fallender Temperatur eine starke Verringerung der Wärmeleitfähigkeit beobachtet.

Simulationen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit haben für beide Materialsysteme gezeigt, dass die Verwendung des effektiven Durchmessers im 1D-Modell gerechtfertigt ist. Für die Silbernanodrähte ergibt sich dies, da sie einen homogenen Durchmesser besitzen und für diese die Lösung der Wärmeleitungsgleichung im 1D- und 3D-Modell identisch ist. Für die durchmesservariierten $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte ergibt sich die Rechtfertigung der Verwendung des effektiven Durchmessers im 1D- und 3D-Modell aus der speziellen Geometrie, für welche ein maximaler Fehler von etwa 5 % berechnet wurde.

Die Lorenzzahl der metallischen Silbernanodrähte zeigt bei Raumtemperatur verringerte Werte im Vergleich zum Volumenmaterial. Die temperaturabhängige Charakteristik der Lorenzzahl zeigt insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen, dass die Silbernanodrähte hochrein sind. Die Lorenzzahl der $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte bei Raumtemperatur konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit nicht vom Beitrag der Phononen separiert werden konnte. Weiterhin ist die Lorenzzahl für Halbleiter von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, welche mit dem vorliegenden Aufbau nicht bestimmt werden kann.

Die in dieser Arbeit gemessenen thermoelektrischen Größen der untersuchten $\text{Bi}_{0,39}\text{Te}_{0,61}$ -Nanodrähte sind mit bisherigen experimentellen Arbeiten [13, 16, 110] an Bismutelluridnanodrähten vergleichbar. Im Gegensatz zur bisherigen Literatur konnte in dieser Arbeit aufgrund der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung jedoch eine explizite Aussage zum Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Wärmeleitfähigkeit getroffen werden. Die beobachtete reduzierte elektrische Leitfähigkeit in Silbernanodrähten ist ebenfalls mit der Literatur vergleichbar [21, 58, 123], wobei das Restwiderstandsverhältnis der hier untersuchten Silbernanodrähte höher ausfällt. Die von Bid *et al.* [21] geäußerte Annahme einer reduzierten Debye-Temperatur in Silbernanodrähten kann auf Grundlage der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Lorenzzahl in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, wohingegen der Temperaturverlauf der Lorenzzahl mit der Theorie von Makinson [37] übereinstimmt. Der Seebeckkoeffizient der Silbernanodrähte stimmt mit dem Volumenmaterial im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K überein. Da dies die erste Arbeit zur Wärmeleitfähigkeit und zum Seebeckkoeffizienten von Silbernanodrähten ist, liegen hierfür keine Vergleichswerte vor.

15 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Bestimmung des Einflusses der Nanostrukturierung, insbesondere des Einflusses der Oberflächeneigenschaften, auf die thermoelektrischen Eigenschaften und die thermoelektrische Effizienz einkristalliner Nanodrähte. Hierfür wurde eine Methode entwickelt und angewendet, mit welcher einzelne Nanodrähte vollständig thermoelektrisch, strukturell und chemisch charakterisiert werden können. Die vollständige thermoelektrische Charakterisierung umfasst hierbei die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und des Seebeckkoeffizienten. Damit ein Bezug zwischen den thermoelektrischen und den Oberflächeneigenschaften der Nanodrähte hergestellt werden kann, wurden die thermoelektrisch charakterisierten Nanodrähte mittels analytischer Transmissionselektronenmikroskopie entlang ihrer gesamten Länge auf ihre morphologischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften hin untersucht. Die standardmäßige Kombination der vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung mit der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie stellt hierbei eine essentielle Weiterentwicklung der Charakterisierung von individuellen Nanostrukturen dar und ist zur Bestimmung von Oberflächeneinflüssen grundsätzlich erforderlich. Die Kombination beider Methoden konnte durch die Verwendung einer speziellen Messplattform erreicht werden. Diese erfüllt die Voraussetzungen für die vollständige thermoelektrische Charakterisierung einzelner Nanodrähte und kann ohne weitere Präparationsschritte am Nanodraht direkt ins Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt werden.

Die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung wurde in dieser Arbeit an einzelnen einkristallinen Bismutellurid- und Silbernanodrähten demonstriert. In einkristalliner Form eignen sich beide Materialsysteme als Modellsystem zur Untersuchung des Oberflächeneinflusses auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Nanodrähte, da Korngrenzenstreuung für Elektronen und Phononen vernachlässigt werden kann. Bismutelluridnanodrähte sind von wissenschaftlichem Interesse, da der Einfluss der Nanostrukturierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Bismutellurid bisher nicht endgültig belegt werden konnte [16]. Insbesondere der Einfluss der Oberflächenmorphologie konnte bisher nicht nachgewiesen werden, da Zhou *et al.* [16] Variationen der chemischen Zusammensetzung der von ihnen untersuchten Nanodrähte nicht ausschließen konnten und auch die Morphologie der Nanodrähte nicht hinreichend genau untersucht wurde.

Das wissenschaftliche Interesse an der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung von Silbernanodrähten ist durch ihr Potential als elektrisch und thermisch leitfähiges Material begründet. Silbernanodrähte bilden weiterhin ein einfaches Modellsystem, in welchem die Oberflächenstreuung untersucht werden kann. Die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit durch Oberflächenstreuung ist weitestgehend verstanden [22], wohingegen der Einfluss der Oberflächenstreuung auf die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen Eigenschaften bisher nicht untersucht wurde. Daher stellte sich insbesondere die Frage, ob die vom Elektro-

nentransport dominierte Wärmeleitfähigkeit in gleichem Maße wie die elektrische Leitfähigkeit reduziert wird bzw. ob die Wiedemann-Franz-Relation in Nanodrähten ihre Gültigkeit behält.

Auf dem Weg zur kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung wurden mehrere Fortschritte in der Technologie erzielt. Diese umfassen neben der Positionierung und Kontaktierung einzelner Nanodrähte auch die Charakterisierung und Kalibrierung der Messplattform sowie die Ausarbeitung der Messtechnik und Messprogramme. Des Weiteren wurde das von Völklein *et al.* [18] beschriebene Modell zur Temperaturerhöhung stromdurchflossener Nanodrähte allgemeiner Geometrie erweitert. Mit diesem erweiterten Modell wurden Simulationen an Modellnanodrähten durchgeführt, die maßgeblich zur Interpretation der Messdaten beitrugen. Diese Ergebnisse sowie die der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung einzelner einkristalliner Bismutellurid- und Silbernandrähte können wie folgt zusammengefasst werden.

Submikrometergenaue Positionierung einzelner Nanodrähte etabliert sowie elektronenstrahlgeschriebene Kontakte optimiert:

- Einen wesentlichen Bestandteil der erfolgreichen Untersuchung einzelner Nanodrähte stellt deren Positionierung auf der Messplattform dar. Die von Wang [26] für diese Messplattform vorgeschlagene Positionierung mittels Dielektrophorese wurde verworfen, da weder die Anzahl der Nanodrähte auf der Messplattform noch deren genaue Position kontrolliert werden konnte und dies zu ungewollten Kurzschlüssen führen kann. Aus diesem Grund wurde ein mechanischer Aufbau mit Manipulatoren zur Positionierung etabliert, mit welchem einzelne Nanodrähte aufgenommen und an beliebigen Positionen mit einer Auflösung im Submikrometerbereich abgelegt werden können.
- Die elektrische und thermische Kontaktierung der Nanodrähte erfolgte mittels elektronenstrahlinduzierter Deposition, für welche die optimalen Prozessparameter bestimmt wurden. Dabei musste aufgrund von *Halo*-Effekten ein möglichst guter Kompromiss zwischen der Beschleunigungsspannung, dem Elektronenstrom und der Prozessdauer gefunden werden. Für eine Beschleunigungsspannung von 10 kV, einen Elektronenstrom von 2,1 nA und eine Prozessdauer von 293 s pro Kontakt betrug der *Halo* weniger als 0,5 μm . Die deponierten Kontakte zeigten sowohl für Bismutellurid- als auch für Silbernandrähte ohmsches Verhalten.

Messplattform erfüllt Voraussetzungen für die vollständige, thermoelektrische Charakterisierung einzelner Nanodrähte und ist tieftemperaturtauglich:

- Die Widerstände der Platinthermometer der Messplattform wurden im Temperaturbereich von 4,2 K bis 310 K gemessen, was die Tieftemperaturtauglichkeit der Messplattform demonstriert. Der temperaturabhängige Widerstand der Platinthermometer entspricht dem Bloch-Grüneisen-Gesetz. Bis zu einer Temperatur

von etwa 25 K kann das Widerstandsthermometer zur Temperaturbestimmung verwendet werden. Unterhalb dieser Temperatur ist die Widerstandsänderung der Thermometer klein, da der Thermometerwiderstand in den Restwiderstand übergeht. Es stellte sich heraus, dass die Thermometerwiderstände verschiedener Messplattformen variieren, sodass die Kalibrierung für jede Messplattform durchgeführt werden muss.

- Die Messung des Wärmewiderstandes der Biegebalken der Messplattform zeigt, dass auf den Biegebalken produzierte Wärme hauptsächlich über das Silizium der Biegebalken transportiert wird. Dementsprechend können die Biegebalken als Wärmesenken angenommen werden, welches eine Grundvoraussetzung für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines stromdurchflossenen Nanodrahtes ist.

Wärmeleitfähigkeit der in dieser Arbeit gemessenen Nanodrahtgeometrien kann mithilfe des effektiven Durchmessers im eindimensionalen Modell ermittelt werden:

- In Hinblick auf die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit durchmesservariierter Nanodrähte wurde die von Völklein *et al.* [18] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der mittleren Temperaturerhöhung für beliebige Geometrien verallgemeinert und für ein- und dreidimensionale Geometrien implementiert. Für einen einfachen Modellnanodraht mit einer einzelnen Einkerbung wurde systematisch der Einfluss der Einkerbungsposition und -tiefe auf die mittlere Temperaturerhöhung simuliert und untersucht.
- Es zeigte sich, dass die mittlere Temperaturerhöhung für Nanodrähte mit konstantem Durchmesser im eindimensionalen Modell äquivalent zum dreidimensionalen Modell ist. Dies rechtfertigt die in der Literatur verwendete eindimensionale Wärmeleitungsgleichung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit dreidimensionaler Nanodrähte [18, 19]. Anders verhält es sich für durchmesservarierte Nanodrähte, für welche in dieser Arbeit Abweichungen zwischen der ein- und dreidimensionalen Lösung der Wärmeleitungsgleichung gefunden wurden. Insbesondere hängt die mittlere Temperaturerhöhung eines stromdurchflossenen Nanodrahtes von seiner speziellen Geometrie ab und muss daher für jeden einzelnen Nanodraht simuliert werden.
- Anhand der Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Dimensionalität für die in dieser Arbeit vorliegenden Nanodrahtgeometrien keine signifikante Rolle spielt und der effektive Durchmesser der Nanodrähte zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit verwendet werden kann.

Einfluss der Morphologie auf die Wärmeleitfähigkeit durchmesservariierter Bismuttelluridnanodrähte quantifiziert:

- Zur Bestimmung des Einflusses der Morphologie auf die thermoelektrischen Eigenschaften wurde die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung

an elektrochemisch abgeschiedenen Bismutelluridnanodrähten des gleichen Templates durchgeführt. Die thermoelektrischen Eigenschaften eines glatten und eines durchmesservariierten Nanodrahtes wurden verglichen und detailliert diskutiert. Die analytische Transmissionselektronenmikroskopie zeigte sowohl für den glatten als auch den durchmesservariierten Nanodraht ein einkristallines Wachstum entlang der [110]-Richtung, eine Zusammensetzung von $\text{Bi}_{0,39\pm0,02}\text{Te}_{0,61\pm0,02}$ und einen vergleichbaren Durchmesser. Bei Raumtemperatur betrug die Wärmeleitfähigkeit des glatten Nanodrahtes $(2,0 \pm 0,1) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und die des durchmesservariierten Nanodrahtes $(0,9 \pm 0,2) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, was einer Reduktion von 55 % entspricht. Da die Nanodrähte bis auf die Morphologie vergleichbar sind, kann die reduzierte Wärmeleitfähigkeit ausschließlich der Oberflächenmorphologie zugeschrieben werden. Diese Reduktion kann durch Phononenrückstreuung an der Oberfläche, insbesondere an Nanodraht-Vakuum-Grenzflächen, welche nahezu senkrecht zur Transportrichtung orientiert sind, erklärt werden.

- Die charakterisierten Nanodrähte besitzen Seebeckkoeffizienten im Bereich von etwa $-10 \mu\text{V K}^{-1}$ bis $-50 \mu\text{V K}^{-1}$, welche im Vergleich zum Volumenmaterial vom Betrag stark reduziert sind und ein umgekehrtes Vorzeichen aufweisen. Beides sind nach Rittweger *et al.* [99] und Gooth *et al.* [112] Indizien für einen topologischen Oberflächenzustand, wie er in dünnen Bismutelluridfilmen bereits nachgewiesen wurde [77]. Die Oberflächenleitfähigkeit spiegelt sich auch in den erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten von bis zu $(2,3 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ wider, für welche eine Zunahme mit dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis beobachtet wurde.
- Obwohl die im Vergleich zum Volumenmaterial erhöhte elektrische Leitfähigkeit und die reduzierte Wärmeleitfähigkeit die thermoelektrische Effizienz begünstigen, führt der im Vergleich zum Volumenmaterial geringe Seebeckkoeffizient in Bismutelluridnanodrähten dieser Arbeit zu einem verringerten ZT -Wert von 0,08. Ob die verringerten ZT -Werte durch eine nicht optimale chemische Zusammensetzung oder einen topologischen Oberflächenzustand hervorgerufen werden, ist noch offen. Die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung von Nanodrähten systematisch variiert chemischer Zusammensetzung und zusätzliche Magnetowiderstandsmessungen können hier zur Klärung beitragen.

Modell von Makinson zur Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl in hochreinen Silbernandodrähten verifiziert:

- Für hochreine, einkristalline Silbernandodrähte mit Durchmessern von 107 nm bis 150 nm wurden die strukturellen und chemischen Eigenschaften sowie die Temperaturabhängigkeit des Seebeckkoeffizienten, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur gemessen. Die Silbernandodrähte zeigen entlang der [110]-Wachstumsrichtung Verzwillingungen und ausschließlich an selten auftretenden Knickstellen Korngrenzen, wodurch die Untersuchung der Oberflächenstreuung begünstigt ist. Der Seebeckkoeffizient der

Silbernanodrähte verhält sich im Temperaturbereich von 150 K bis 300 K wie im Volumenmaterial und besitzt bei Raumtemperatur in Bezug auf Platin einen Wert von $(5,9 \pm 0,7) \mu\text{V K}^{-1}$.

- Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der Silbernanodrähte sind im Vergleich zum Volumenmaterial im Temperaturbereich von 1,4 K bis 300 K reduziert, was durch eine erhöhte Streuung der Elektronen an der Nanodrahtoberfläche erklärt werden kann. Für den Nanodraht mit einem Durchmesser von 150 nm ergibt sich bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von $(4,0 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$, was einer Reduktion um 35 % zur elektrischen Leitfähigkeit des Volumenmaterials ($6,16 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [47]) entspricht. Die Wärmeleitfähigkeit hingegen ist um 49 % im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit des Volumenmaterials ($429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [48]) reduziert und besitzt einen Wert von $(220 \pm 30) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die im Verhältnis stärkere Reduktion der Wärmeleitfähigkeit spiegelt sich in der Lorenzzahl wider, welche bei Raumtemperatur im Vergleich zum Sommerfeldwert um 16 % verringert ist. Mit fallender Temperatur steigt die relative Reduktion der Wärmeleitfähigkeit im Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit stärker, sodass die Lorenzzahl die klassische Wiedemann-Franz-Relation nicht erfüllt und eine Funktion der Temperatur darstellt. Der Temperaturverlauf der Lorenzzahl der Silbernanodrähte bestätigt die Theorie von Makinson [37] für hochreine Metalle und ist für kleine Temperaturen um bis zu zwei Größenordnungen reduziert.
- Aus den Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit wurden die mittleren freien Weglängen des Ladungs- und Wärmetransportes bestimmt. Durch Verringerung der Temperatur steigt die mittlere freie Weglänge der Elektronen an und übersteigt den Durchmesser des Nanodrahtes unterhalb einer Temperatur von 65 K, sodass der Übergang vom diffusiven zum quasi-ballistischen Transport beobachtet wird.
- Die Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit und der Lorenzzahl können die von Bid *et al.* [21] vorgeschlagene Reduktion der Debye-Temperatur in Silbernanodrähten nicht bestätigen. Der Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit und insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl in einzelnen einkristallinen Silbernanodrähten können ausschließlich mit der Debye-Temperatur des Volumenmaterials von 215 K korrekt beschrieben werden.

In dieser Arbeit wurde die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung einzelner einkristalliner Nanodrähte an den Materialsystemen Bismuttellurid und Silber demonstriert. Es wurde verdeutlicht, dass die zusätzliche strukturelle, chemische und morphologische Charakterisierung der Nanostrukturen essentiell zum Verständnis des thermoelektrischen Transportes und des Oberflächeneinflusses auf die thermoelektrischen Eigenschaften beiträgt. In zukünftigen Arbeiten können die hier ausgearbeiteten Methoden und beschriebenen Konzepte zur Untersuchung der Korrelation zwischen thermoelektrischen Größen und der Morphologie, Struktur und chemischen Zusammensetzung einzelner Nanodrähte verwendet werden.

16 Ausblick

Mithilfe der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung von Nanostrukturen können heutige Fragestellungen bezüglich der Korrelation zwischen den thermoelektrischen Transporteigenschaften und dem Aufbau der Nanostrukturen beantwortet werden. Der in dieser Arbeit aufgezeigte Ansatz zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit durch Oberflächenstreuung könnte dahingehend weiter verfolgt werden, dass die Oberflächenmorphologie und auch die chemische Zusammensetzung zur Optimierung der thermoelektrischen Effizienz von Bismutelluridnanodrähten systematisch variiert wird. Für eine solche Studie muss die Vergleichbarkeit der Nanodrähte gewährleistet werden. Das heißt, dass im Optimalfall ausschließlich ein Parameter, also entweder die chemische Zusammensetzung oder der Durchmesser, zu variieren ist. Dies erfordert besonders hohe Maßstäbe an die Synthese der Nanodrähte. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Nanodrähten mit definierter Durchmesserverteilung bietet beispielsweise die elektrochemische Abscheidung in durchmesservariierte Template [136]. Weiterhin könnte der Einfluss zusätzlicher Grenzflächen auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften durch Aufbringen einer zusätzlichen Hülle untersucht werden. Auch die Dekoration der Nanodrähte mit Nanokristalliten könnte die thermoelektrische Effizienz begünstigen und mittels der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung untersucht werden.

Aktuelle theoretische Arbeiten für Bismutelluridnanodrähte zeigen weiterhin, dass ein elektrisches Feld senkrecht zum Nanodraht zu einer Erhöhung der thermoelektrischen Gütezahl ZT um den Faktor 2 führen kann [137]. Zur Überprüfung der Theorie könnten Bismutelluridnanodrähte mit einem *Gate* aufgebaut werden, mit welchem die Fermienergie gezielt verschoben werden kann. Zudem könnten magnetfeldabhängige Messungen bei tiefen Temperaturen die in dieser Arbeit gefundenen Indizien für einen topologischen Oberflächenzustand in Bismutelluridnanodrähten bestätigen und ihn weitergehend charakterisieren. Da die thermoelektrischen Größen maßgeblich von der Ladungsträgerkonzentration der Bismutelluridnanodrähte abhängen, ist die Bestimmung dieser von besonderem Interesse. Magnetfeldabhängige Hallmessungen sind insofern schwierig, da ein einzelner Nanodraht in einer Hallkonfiguration, das heißt mit je zwei gegenüberliegenden Kontakten senkrecht zur Wachstumsrichtung, kontaktiert werden müsste. Gegebenenfalls könnte die Kontaktierung eines Bismutelluridnanodrahtes in Hallkonfiguration mit exakt positionierten Silbernandodrähten, welche als Elektroden dienen, erreicht werden.

Für Silbernandodrähte wären Tieftemperaturmessungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit für Temperaturen unterhalb von 1,3 K sehr interessant. Zum einen könnte die Konvergenz der Lorenzzahl gegen den Sommerfeldwert genauer aufgelöst und auch für kleinere Temperaturen gemessen werden. Sofern die Phasenkohärenzlänge der Elektronen die Länge zwischen den Spannungsabgriffen durch weiteres Abkühlen übersteigt, könnte der Übergang vom quasi-ballistischen

zum ballistischen Transport in diesem System untersucht werden.

Die Anwendung der kombinierten, vollständigen thermoelektrischen Charakterisierung auf Nanodrähte weiterer Materialsysteme ist ebenfalls von wissenschaftlichem Interesse. Hierbei zeichnen sich insbesondere Materialien als Studienobjekte aus, deren mittlere freie Weglängen der Elektronen oder der Phononen bei Raumtemperatur größer als die gegenwärtig erreichten Abmessungen der Nanodrähte sind. Als Beispiel ist Silizium zu nennen, da hier die mittlere freie Weglänge der Phononen 300 nm beträgt. In Siliziumnanodrähten mit 50 nm Durchmesser konnte eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit um zwei Größenordnungen beobachtet werden [10]. Nichtsdestotrotz stammen bisherige Ergebnisse bezüglich der thermoelektrischen Gütezahl ZT von verschiedenen Siliziumnanodrähten, sodass bisher offen ist, ob die berechneten ZT -Werte von 0,6 bei Raumtemperatur [10] bzw. 1 bei 200 K [55] auch für den Einzelnanodraht gelten. Die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung auf der TNCP bietet die Möglichkeit, diese Frage zu beantworten und die bisherigen Ergebnisse zu verifizieren.

Zur Definition eines internationalen Standards zur thermoelektrischen Charakterisierung von Nanostrukturen stellt die kombinierte, vollständige thermoelektrische Charakterisierung eine mögliche Prozedur dar. Somit können Nanostrukturen ganzheitlich hinsichtlich ihrer thermoelektrischen und strukturellen Eigenschaften sowie ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert und miteinander verglichen werden.

Literatur

- [1] J. L. Sawin und F. Sverrisson, „Renewables 2014: global status report“, Techn. Ber., Paris: *REN21 Secretariat*, (2014).
- [2] T. J. Seebeck, „Ueber die magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz“, *Ann. Phys.* **82** (2), 133–160 (1826).
- [3] W. Liu, Q. Jie, H. S. Kim und Z. Ren, „Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices“, *Acta Mater.* **87**, 357–376 (2015).
- [4] G. J. Snyder und E. S. Toberer, „Complex thermoelectric materials“, *Nat. Mater.* **7** (2), 105–114 (2008).
- [5] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus, „Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit“, *Phys. Rev. B* **47** (19), 12727–12731 (1993).
- [6] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid und M. G. Kanatzidis, „Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals“, *Nature* **508** (7496), 373–377 (2014).
- [7] O. Yamashita, T. Ochi und H. Odahara, „Effect of the cooling rate on the thermoelectric properties of p -type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ and n -type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ after melting in the bismuth-telluride system“, *Mater. Res. Bull.* **44** (6), 1352–1359 (2009).
- [8] M. M. Rojo, O. C. Calero, A. F. Lopeandia, J. Rodriguez-Viejo und M. Martin-Gonzalez, „Review on measurement techniques of transport properties of nanowires“, *Nanoscale* **5** (23), 11526–11544 (2013).
- [9] L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim und A. Majumdar, „Measuring Thermal and Thermoelectric Properties of One-Dimensional Nanostructures Using a Microfabricated Device“, *J. Heat Transfer* **125** (5), 881–888 (2003).
- [10] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar und P. Yang, „Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires“, *Nature* **451** (7175), 163–167 (2008).
- [11] H. S. Shin, S. G. Jeon, J. Yu, Y.-S. Kim, H. M. Park und J. Y. Song, „Twin-driven thermoelectric figure-of-merit enhancement of Bi_2Te_3 nanowires“, *Nanoscale* **6** (11), 6158–6165 (2014).
- [12] S. Farhangfar, „Size-dependent thermoelectricity in nanowires“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (12), 125403 (2011).
- [13] D. Li, A. L. Prieto, W. Yiyang, M. S. Martin-Gonzalez, A. Stacy, T. Sands, R. Gronsky, Y. Peidong und A. Majumdar, „Measurements of Bi_2Te_3 nanowire thermal conductivity and Seebeck coefficient“, *Proceedings ICT’02. 21st International Conference on Thermoelectrics*, 333–336 (2002).
- [14] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer und S. Scherrer, „Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – Part I:

- Experimental characterization“, *J. Phys. Chem. Solids* **49** (10), 1237–1247 (1988).
- [15] D. Li, „Thermal Transport in Individual Nanowires and Nanotubes“, Diss., University of California, (2002).
 - [16] J. Zhou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li und L. Shi, „Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires“, *Appl. Phys. Lett.* **87** (13), 133109 (2005).
 - [17] B. Qiu, L. Sun und X. Ruan, „Lattice thermal conductivity reduction in Bi₂Te₃ quantum wires with smooth and rough surfaces: A molecular dynamics study“, *Phys. Rev. B* **83** (3), 035312 (2011).
 - [18] F. Völklein, H. Reith, T. W. Cornelius, M. Rauber und R. Neumann, „The experimental investigation of thermal conductivity and the Wiedemann–Franz law for single metallic nanowires“, *Nanotechnology* **20** (32), 325706 (2009).
 - [19] J. Kimling, S. Martens und K. Nielsch, „Thermal conductivity measurements using 1ω and 3ω methods revisited for voltage-driven setups“, *Rev. Sci. Instrum.* **82** (7), 074903 (2011).
 - [20] Intel Corporation, „5th Generation Intel® Core™ Processor Family Datasheet Vol. 1“, Techn. Ber., *Datasheet*, (2015).
 - [21] A. Bid, A. Bora und A. K. Raychaudhuri, „Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: Applicability of Bloch–Grüneisen theorem“, *Phys. Rev. B* **74** (3), 035426 (2006).
 - [22] Q. Huang, C. M. Lilley und M. Bode, „Surface scattering effect on the electrical resistivity of single crystalline silver nanowires self-assembled on vicinal Si (001)“, *Appl. Phys. Lett.* **95** (10), 103112 (2009).
 - [23] N. Stojanovic, J. M. Berg, D. H. S. Maithripala und M. Holtz, „Direct measurement of thermal conductivity of aluminum nanowires“, *Appl. Phys. Lett.* **95** (9), 091905 (2009).
 - [24] N. Stojanovic, D. H. S. Maithripala, J. M. Berg und M. Holtz, „Thermal conductivity in metallic nanostructures at high temperature: Electrons, phonons, and the Wiedemann–Franz law“, *Phys. Rev. B* **82** (7), 075418 (2010).
 - [25] M. N. Ou, T. J. Yang, S. R. Harutyunyan, Y. Y. Chen, C. D. Chen und S. J. Lai, „Electrical and thermal transport in single nickel nanowire“, *Appl. Phys. Lett.* **92** (6), 063101 (2008).
 - [26] Z. Wang, „Structural and Thermoelectric Characterization of Individual Single Crystalline Nanowires“, Diss., Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, (2014).
 - [27] D. M. Rowe, „General Principles and Basic Considerations“, „Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano“, *CRC Press*, Kap. 1, 1–14 (2005), ISBN: 0-8493-2264-2.
 - [28] J. C. Peltier, „Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électrique“, *Ann. Chim.* **56**, 371–386 (1834).
 - [29] M. Cutler, J. F. Leavy und R. L. Fitzpatrick, „Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide“, *Phys. Rev.* **133** (4A), A1143–A1152 (1964).

-
- [30] T. M. Tritt, „Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications“, *Physics of Solids and Liquids*, Springer, (2004), ISBN: 0-306-48327-0.
- [31] H. Ibach und H. Lüth, „Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen“, Springer, (2009), ISBN: 978-3-54085-795-2.
- [32] R. Gross und A. Marx, „Festkörperphysik“, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, (2012), ISBN: 978-3-486-71294-0.
- [33] A. F. Mills, „Heat Transfer“, R. D. Irwin Inc., (1992), ISBN: 978-02-56076-4-24.
- [34] J. Spisiak und F. Righini, „Differential equations for a dynamic thermal conductivity experiment“, *Int. J. Thermophys.* **13** (1), 29–37 (1992).
- [35] W. Demtröder, „Experimentalphysik 1“, Springer-Verlag, (2008), ISBN: 978-35-40792-95-6.
- [36] J. M. Ziman, „Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids“, The international series of monographs on physics, Clarendon Press, (1996), ISBN: 978-01-92670-23-6.
- [37] R. E. B. Makinson, „The thermal conductivity of metals“, *Math. Proc. Cambridge* **34** (3), 474–497 (1938).
- [38] R. A. Matula, „Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (4), 1147–1298 (1979).
- [39] O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz, „Bismuth selenide (Bi_2Se_3) crystal structure, chemical bond, lattice parameter (including data of related compounds)“, „Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I“, Bd. 41C, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Springer Berlin Heidelberg, 1–4 (1998), ISBN: 978-3-540-64583-2.
- [40] J. R. Drabble und C. H. L. Goodman, „Chemical bonding in bismuth telluride“, *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1-2), 142–144 (1958).
- [41] S. K. Mishra, S. Satpathy und O. Jepsen, „Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide“, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (2), 461 (1997).
- [42] H. Chi, W. Liu, K. Sun, X. Su, G. Wang, P. Lošt’ák, V. Kucek, Č. Drašar und C. Uher, „Low-temperature transport properties of Tl-doped Bi_2Te_3 single crystals“, *Phys. Rev. B* **88** (4), 045202 (2013).
- [43] C. B. Satterthwaite und R. W. Ure, „Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 “, *Phys. Rev.* **108** (5), 1164–1170 (1957).
- [44] M. Hansen, „Constitution of Binary Alloys: Supplement“, McGraw-Hill series in materials science and engineering, McGraw-Hill, (1958), ISBN: 978-00-70260-50-4.
- [45] J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M.-H. Lee, N. P. Ong und R. J. Cava, „Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ “, *Phys. Rev. B* **75** (19), 195203 (2007).
- [46] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar und P. H. Sutter, „Transport Properties of Bismuth Single Crystals“, *J. Appl. Phys.* **34** (1), 144–152 (1963).
-

- [47] R. S. Seth und S. B. Woods, „Electrical Resistivity and Deviations from Matthiessen’s Rule in Dilute Alloys of Aluminum, Cadmium, Silver, and Magnesium“, *Phys. Rev. B* **2** (8), 2961–2972 (1970).
- [48] C. Y. Ho, R. W. Powell und P. E. Liley, „Thermal Conductivity of the Elements“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** (2), 279–421 (1972).
- [49] G. K. White, „Thermal Conductivity of Silver at Low Temperatures“, *Proc. Phys. Soc. A* **66** (9), 844 (1953).
- [50] D. R. Smith und F. R. Fickett, „Low-Temperature Properties of Silver“, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **100** (2), 119 (1995).
- [51] N. Cusack und P. Kendall, „The Absolute Scale of Thermoelectric Power at High Temperature“, *Proc. Phys. Soc.* **72** (5), 898 (1958).
- [52] S. Fujita und K. Ito, „Seebeck Coefficient (Thermopower)“, „Quantum Theory of Conducting Matter“, *Springer New York*, 195–204 (2007), ISBN: 978-0-387-74102-4.
- [53] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, „Solid State Physics“, *Harcourt Inc.*, (1976), ISBN: 0-03-083993-9.
- [54] R. P. Huebener, „Size Effect on Phonon Drag in Platinum“, *Phys. Rev.* **140** (5A), A1834–A1844 (1965).
- [55] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III und J. R. Heath, „Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials“, *Nature* **451** (7175), 168–171 (2008).
- [56] G. Yuan, R. Mitdank, A. Mogilatenko und S. F. Fischer, „Porous Nanostructures and Thermoelectric Power Measurement of Electro-Less Etched Black Silicon“, *J. Phys. Chem. C* **116** (25), 13767–13773 (2012).
- [57] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks und Y. Xia, „Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone)“, *Chem. Mater.* **14** (11), 4736–4745 (2002).
- [58] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers und Y. Xia, „Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing“, *Nano Lett.* **2** (2), 165–168 (2002).
- [59] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks und Y. Xia, „Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence“, *Nano Lett.* **3** (7), 955–960 (2003).
- [60] G. Yan, L. Wang und L. Zhang, „Recent Research Progress on Preparation of Silver Nanowires by Soft Solution Method, Preparation of Gold Nanotubes and Pt Nanotubes from Resultant Silver Nanowires and their Applications in Conductive Adhesive“, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **24**, 10–25 (2010).
- [61] O. Picht, „Growth and Characterization of Bismuth Telluride Nanowires“, Diss., University of Heidelberg, (2010).
- [62] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer und H. Kronmüller, „Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays“, *Appl. Phys. Lett.* **79** (9), 1360–1362 (2001).

-
- [63] N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl und K. Nielsch, „Single-Crystalline, Stoichiometric Bi_2Te_3 Nanowires for Transport in the Basal Plane“, *J. Electron. Mater.* **41** (6), 1509–1512 (2012).
- [64] N. Peranio, E. Leister, W. Töllner, O. Eibl und K. Nielsch, „Stoichiometry Controlled, Single-Crystalline Bi_2Te_3 Nanowires for Transport in the Basal Plane“, *Adv. Funct. Mater.* **22** (1), 151–156 (2012).
- [65] M. Rauber, I. Alber, S. Müller, R. Neumann, O. Picht, C. Roth, A. Schökel, M. E. Toimil-Molaes und W. Ensinger, „Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration“, *Nano Lett.* **11** (6), 2304–2310 (2011).
- [66] H. Masuda, K. Yada und A. Osaka, „Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (11A), L1340–L1342 (1998).
- [67] V. K. LaMer und R. H. Dinegar, „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (11), 4847–4854 (1950).
- [68] Y. Sun, „Silver nanowires - unique templates for functional nanostructures“, *Nanoscale* **2** (9), 1626–1642 (2010).
- [69] Y. Sun und C. An, „Shaped gold and silver nanoparticles“, *Front. Mater. Sci.* **5** (1), 1–24 (2011).
- [70] G. Zhou, M. Lü, Z. Yang, H. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, S. Wang und A. Zhang, „Surfactant-assisted synthesis and characterization of silver nanorods and nanowires by an aqueous solution approach“, *J. Cryst. Growth* **289** (1), 255–259 (2006).
- [71] Z. Zhang, Y. Zheng, P. He und Z. Sun, „High yield preparation of silver nanowires by CuCl_2 -mediated polyol method and application in semitransparent conduction electrode“, *Physica E* **44** (3), 535–540 (2011).
- [72] J. Lee, J. Kim, W. Moon, A. Berger und J. Lee, „Enhanced Seebeck Coefficients of Thermoelectric Bi_2Te_3 Nanowires as a Result of an Optimized Annealing Process“, *J. Phys. Chem. C* **116** (36), 19512–19516 (2012).
- [73] H.-D. Bauer, „Analytische Transmissionselektronenmikroskopie“, Beiträge zur Forschungstechnologie 13, hrsg. von Ulrich Hofmann, *Akademie-Verlag Berlin*, (1986).
- [74] J. I. Goldstein und D. B. Williams, „X-Ray Analysis in the TEM/STEM“, *Scan. Electron Micros.* **1**, 651–662 (1977).
- [75] G. Cliff und G. W. Lorimer, „The quantitative analysis of thin specimens“, *J. Microscopy* **103** (2), 203–207 (1975).
- [76] Y. Zhang, J. R. G. Evans und S. Yang, „Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks“, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2), 328–337 (2011).
- [77] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma und Y. Wang, „Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators“, *Nat. Commun.* **2**, 574 (2011).
-

- [78] C. Dames und G. Chen, „ 1ω , 2ω , and 3ω methods for measurements of thermal properties“, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (12), 124902 (2005).
- [79] T. Hänninen, „Implementing the 3-Omega Technique for Thermal Conductivity Measurements“, Masterarbeit, University of Jyväskylä, (2013).
- [80] Stanford Research Systems Inc., „Model SR830 DSP Lock-In Amplifier“, Techn. Ber., *Manual*, (2011).
- [81] Keithley Instruments Inc., „AC and DC Current Source 6221“, Techn. Ber., *Datasheet*, (2015).
- [82] Keithley Instruments Inc., „Nanovoltmeter 2182A“, Techn. Ber., *Datasheet*, (2015).
- [83] Keithley Instruments Inc., „Low Voltage SourceMeter[®] Instrument 2401“, Techn. Ber., *Datasheet*, (2015).
- [84] D. Kojda, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „The effect of a distinct diameter variation on the thermoelectric properties of individual Bi_2Te_3 nanowires“, *Semicond. Sci. Technol.* **29** (12), 124006 (2014).
- [85] D. Kojda, R. Mitdank, M. Handweg, A. Mogilatenko, M. Albrecht, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kroener, P. Woias und S. F. Fischer, „Temperature-dependent thermoelectric properties of individual silver nanowires“, *Phys. Rev. B* **91** (2), 024302 (2015).
- [86] T. B. Jones, „Orientation of nonspherical particles“, „Electromechanics of Particles“, Cambridge Books Online, *Cambridge University Press*, 110–138 (1995), ISBN: 978-05-11574-49-8.
- [87] S. Blatt, „Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes“, Diss., Universität Karlsruhe, (2008).
- [88] K. Flöhr, M. Liebmann, K. Sladek, H. Y. Günel, R. Frielinghaus, F. Haas, C. Meyer, H. Hardtdegen, T. Schäpers, D. Grützmacher und M. Morgenstern, „Manipulating InAs nanowires with submicrometer precision“, *Rev. Sci. Instrum.* **82** (11), 113705 (2011).
- [89] Z. M. Wang, „FIB Nanosstructures“, *Springer International Publishing Switzerland*, (2013), ISBN: 978-3-319-02873-6.
- [90] J. M. De Teresa, R. Córdoba, A. Fernández-Pacheco, S. Sangiao und M. R. Ibarra, „Nanoscale Electrical Contacts Grown by Focused Ion Beam (FIB)-Induced Deposition“, „FIB Nanostructures“, hrsg. von Z. M. Wang, Bd. 20, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, *Springer International Publishing*, 95–122 (2013), ISBN: 978-3-319-02873-6.
- [91] S. B. Cronin, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, P. L. Gai, J.-P. Minet und J.-P. Issi, „Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating“, *Nanotechnology* **13** (5), 653–658 (2002).
- [92] C. J. Glassbrenner und G. A. Slack, „Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point“, *Phys. Rev.* **134** (4A), A1058–A1069 (1964).
- [93] T. M. Tritt, „Electrical and Thermal Transport Measurement Techniques for Evaluation of the Figure-of-Merit of Bulk Thermoelectric Materials“,

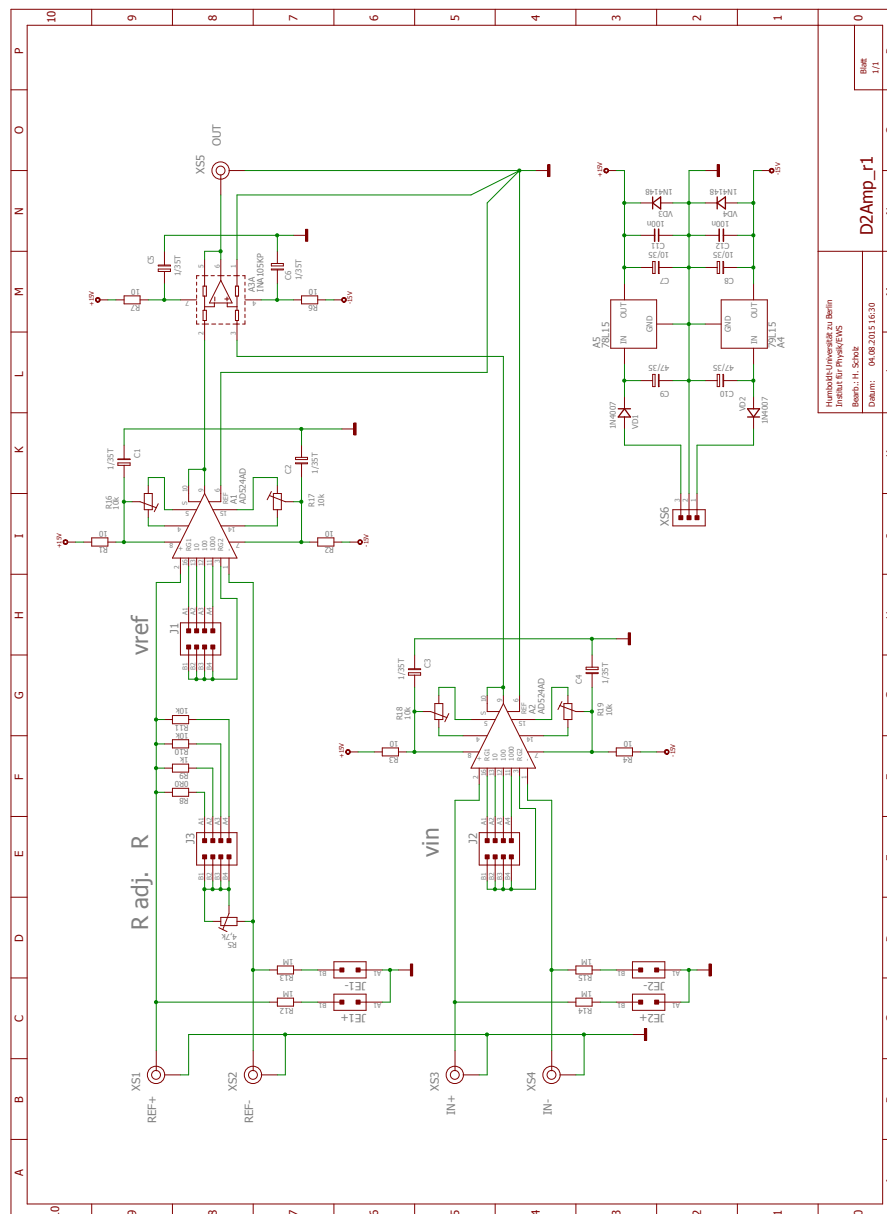
- „Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano“, *CRC Press*, Kap. 23, 1–20 (2005), ISBN: 0-8493-2264-2.
- [94] A. T. Burkov, „Measurements of Resistivity and Thermopower“, „Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano“, *CRC Press*, Kap. 22, 1–12 (2005), ISBN: 0-8493-2264-2.
- [95] A. Beckstedt, „Thermoelektrische Charakterisierung von einkristallinen BiTe-Nanodrähten“, Masterarbeit, Universität Hamburg, (2013).
- [96] A. Botman, M. Hesselberth und J. J. L. Mulders, „Improving the conductivity of platinum-containing nano-structures created by electron-beam-induced deposition“, *Microelectron. Eng.* **85** (5-6), 1139–1142 (2008).
- [97] D. Pinisetty, D. Davis, E. J. Podlaha-Murphy, M. C. Murphy, A. B. Karki, D. P. Young und R. V. Devireddy, „Characterization of electrodeposited bismuth–tellurium nanowires and nanotubes“, *Acta Mater.* **59** (6), 2455–2461 (2011).
- [98] M. Tian, W. Ning, Z. Qu, H. Du, J. Wang und Y. Zhang, „Dual evidence of surface Dirac states in thin cylindrical topological insulator Bi₂Te₃ nanowires“, *Sci. Rep.* **3**, 1212 (2013).
- [99] F. Rittweger, N. F. Hinsche, P. Zahn und I. Mertig, „Signature of the topological surface state in the thermoelectric properties of Bi₂Te₃“, *Phys. Rev. B* **89** (3), 035439 (2014).
- [100] N. I. Anisimova, G. A. Bordovsky, G. A. Bordovsky und V. I. Seldayev, „Electrical and thermal properties of Bi₂O₃, PbO and mixed oxides of Bi₂O₃-PbO system“, *ICSD 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, Bd. 1, 141–142 (2004).
- [101] E. Hartmann und L. Kovács, „Electrical Conductivity of Paratellurite (TeO₂) Crystals“, *Phys. Status Solidi A* **74** (1), 59–64 (1982).
- [102] L. Lu, W. Yi und D. L. Zhang, „3 ω method for specific heat and thermal conductivity measurements“, *Rev. Sci. Instrum.* **72** (7), 2996–3003 (2001).
- [103] S.-Y. Lee, M.-R. Lee, N.-W. Park, G.-S. Kim, H.-J. Choi, T.-Y. Choi und S.-K. Lee, „Temperature-dependent thermal conductivities of 1D semiconducting nanowires via four-point-probe 3- ω method“, *Nanotechnology* **24** (49), 495202 (2013).
- [104] H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. König, L. Chen, S. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. Sharp, J. Lo, H. Kleinke und L. Kiss, „Transport Properties of Bulk Thermoelectrics: An International Round-Robin Study, Part II: Thermal Diffusivity, Specific Heat, and Thermal Conductivity“, *J. Electron. Mater.* **42** (6), 1073–1084 (2013).
- [105] M. D. Ewbank und P. R. Newman, „Temperature dependence of the thermal conductivity for tellurium dioxide“, *Solid State Commun.* **39** (2), 303–305 (1981).
- [106] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer und B. Gotsmann, „Quantitative Thermometry of Nanoscale Hot Spots“, *Nano Lett.* **12** (2), 596–601 (2012).
- [107] T. Westermann, „Mathematik für Ingenieure“, hrsg. von T. Westermann, *Springer*, (2011), ISBN: 978-3-540-77730-4.

- [108] C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, S.-J. Lin, J. C. Ho, P.-C. Lee, C.-D. Chen und S. R. Harutyunyan, „Fabrication and Characterization of Electrodeposited Bismuth Telluride Films and Nanowires“, *J. Phys. Chem. C* **114** (8), 3385–3389 (2010).
- [109] H. Y. Lv, H. J. Liu, J. Shi, X. F. Tang und C. Uher, „Optimized thermoelectric performance of Bi₂Te₃ nanowires“, *J. Mater. Chem. A* **1** (23), 6831–6838 (2013).
- [110] A. Mavrokefalos, A. L. Moore, M. T. Pettes, L. Shi, W. Wang und X. Li, „Thermoelectric and structural characterizations of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires“, *J. Appl. Phys.* **105** (10), 104318 (2009).
- [111] B. Hamdou, J. Kimling, A. Dorn, E. Pippel, R. Rostek, P. Woias und K. Nielsch, „Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires, Synthesized Via Catalytic Growth and Post-Annealing“, *Adv. Mater.* **25** (2), 239–244 (2013).
- [112] J. Gooth, J. G. Gluschke, R. Zierold, M. Leijnse, H. Linke und K. Nielsch, „Thermoelectric performance of classical topological insulator nanowires“, *Semicond. Sci. Technol.* **30** (1), 015015 (2015).
- [113] M. F. P. Bifano, J. Park, P. B. Kaul, A. K. Roy und V. Prakash, „Effects of heat treatment and contact resistance on the thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes using a Wollaston wire thermal probe“, *J. Appl. Phys.* **111** (5), 054321 (2012).
- [114] A. L. Moore, S. K. Saha, R. S. Prasher und L. Shi, „Phonon backscattering and thermal conductivity suppression in sawtooth nanowires“, *Appl. Phys. Lett.* **93** (8), 083112 (2008).
- [115] X. Zianni, V. Jean, K. Termentzidis und D. Lacroix, „Scaling behavior of the thermal conductivity of width-modulated nanowires and nanofilms for heat transfer control at the nanoscale“, *Nanotechnology* **25** (46), 465402 (2014).
- [116] M. H. Hebb, „Electrical Conductivity of Silver Sulfide“, *J. Chem. Phys.* **20** (1), 185–190 (1952).
- [117] W. Cao und H. E. Elsayed-Ali, „Stability of Ag nanoparticles fabricated by electron beam lithography“, *Materials Letters* **63** (26), 2263–2266 (2009).
- [118] P. A. Schroeder, R. Wolf und J. A. Woollam, „Thermopowers and Resistivities of Silver-Palladium and Copper-Nickel Alloys“, *Phys. Rev.* **138** (1A), A105–A111 (1965).
- [119] J. P. Moore und R. S. Graves, „Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 K and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400 K“, *J. Appl. Phys.* **44** (3), 1174–1178 (1973).
- [120] R. B. Roberts, „The absolute scale of thermoelectricity II“, *Philos. Mag. B* **43** (6), 1125–1135 (1981).
- [121] R. B. Roberts und R. S. Crisp, „Thermoelectric power and thermal conductivity An integral method-aluminium“, *Philos. Mag.* **36** (1), 81–89 (1977).
- [122] J. F. Kos, „Determination of the Ideal Resistivity and of the Deviation from Matthiessen’s Rule in Silver“, *Can. J. Phys.* **51** (15), 1602–1618 (1973).

-
- [123] Y. Peng und Q. Chen, „Simplified fabrication and electrical analysis of crystalline silver nanowire“, *Appl. Phys. A* **105** (4), 841–846 (2011).
- [124] R. B. Dingle, „The Electrical Conductivity of Thin Wires“, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **201** (1067), 545–560 (1950).
- [125] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho und M. C. Nicolaou, „Thermal Diffusivity (Thermophysical Properties of Matter)“, *IFI/Plenum*, (1973), ISBN: 978-03-06670-30-5.
- [126] M. J. Laubitz, „Transport properties of pure metals at high temperatures. II. Silver and gold“, *Can. J. Phys.* **47** (23), 2633–2644 (1969).
- [127] X. Liu, J. Luo und J. Zhu, „Size Effect on the Crystal Structure of Silver Nanowires“, *Nano Lett.* **6** (3), 408–412 (2006).
- [128] J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee und S. H. Ko, „Large-Scale Synthesis and Characterization of Very Long Silver Nanowires via Successive Multistep Growth“, *Crystal Growth & Design* **12** (11), 5598–5605 (2012).
- [129] M. Ravi, S. Bhavani, K. Kiran Kumar und V. A. R. Narasimaha Rao, „Investigations on electrical properties of PVP:KIO₄ polymer electrolyte films“, *Solid State Sci.* **19**, 85–93 (2013).
- [130] G. K. White, „Lorenz ratios of metallic elements at intermediate and high temperatures“, „Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter“, hrsg. von O. Madelung und G. K. White, Bd. 15c, *Springer Berlin Heidelberg*, Kap. 2.4 (1991), ISBN: 978-3-540-46730-7.
- [131] K. Gloos, C. Mitschka, F. Pobell und P. Smeibidl, „Thermal conductivity of normal and superconducting metals“, *Cryogenics* **30** (1), 14–18 (1990).
- [132] J. R. Harris, N. Benczer-Koller und G. M. Rothberg, „Temperature Dependence of the Debye-Waller Factor of Platinum“, *Phys. Rev.* **137** (4A), A1101–A1105 (1965).
- [133] M. V. Kamalakar und A. K. Raychaudhuri, „Low temperature electrical transport in ferromagnetic Ni nanowires“, *Phys. Rev. B* **79** (20), 205417 (2009).
- [134] T. S. Fisher, „Thermal Energy at the Nanoscale“, Lessons from Nanoscience: A Lecture Note Series, *World Scientific*, (2013), ISBN: 978-98-14449-77-9.
- [135] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang und S.-C. Zhang, „Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface“, *Nat. Phys.* **5** (6), 438–442 (2009).
- [136] W. Lee und J.-C. Kim, „Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization“, *Nanotechnology* **21** (48), 485304 (2010).
- [137] I. Bejenari, V. Kantser und A. A. Balandin, „Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires“, *Phys. Rev. B* **81** (7), 075316 (2010).

Anhang

Schaltplan des verwendeten Differenzverstärkers



Hauptprogramm zur Berechnung des 1D-Temperaturprofils durchmesservariierter Drähte

```
%Alle Berechnungen in SI-Einheiten!
%Bild des Nanodrahtes einlesen (Nanodraht horizontal)
img = imread('Radius_noscale.tif');
l = size(img,1); %Länge des Bildes
b = size(img,2); %Breite des Bildes
A = img > 1; %Ergibt eine Matrix von nicht schwarzen Pixeln
B = sum(A); %Vertikale Summe der nicht schwarzen Pixel

dl = 1/107 * 1E-6; %Maßstab des Bildes: 107 Pixel/1 Mikrometer
D = B * dl; %Vektor mit den vertikalen Durchmessern
DNW = D;

meanD = mean(D) %Mittelwert
stdD = std(D) %Standardabweichung

%Effektiver Mittelwert durch Integral
N=b; %N ergibt sich aus der Breite des Bildes (822 Pixel)
X=0:dl:(N-1)*dl; %Vektor 0..dl..l
a=trapz(X,1./(D.^2)) %Integral int (1/(d(l) d(l))) dl von 0..l
deff=sqrt(X(end)/a) %Effektiver Durchmesser

%Extrapolation des effektiven Durchmessers zum Erhalt der
%Gesamtlänge von 12.5 Mikrometer
DNW=[ones(100, 1)'*deff, D, ones(416, 1)'*deff];
N=size(DNW,2); %Neue Bildbreite

%"Poisson-Matrix"
%A: Quadratische Matrix zur Lösung der Poissongleichung
e=ones(N,1); %1D-Vektor der Länge N mit 1 gefüllt
A=spdiags([-e, 2*e, -e], (-1:1), N,N); %Erzeugung der Matrix
%Behandlung der Ränder (erste und letzte Zeile)
A(1,:)=zeros(1,N);
A(1,1)=1;
A(N,:)=zeros(1,N);
A(N,N)=1;

%Randbedingungen
ua = 0;
ub = 0;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Lösung der Gleichung für gemessene Durchmesservertelung
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
h=dl;
x = 1:N;
lambda=0.8; %Setzen der Wärmeleitfähigkeit
%Äquivalent für: for i = x; j(i) = -h^2*jx(x, D, lambda); end;
j = arrayfun(@(x) -h^2*ji(x, DNW, lambda), x);
%Setzen der Randbedingungen
j(1) = ua;
```

```

j(N) = ub;

DT_NW = A\j'; %Lösung des Gleichungssystems
meanDT_NW= sum(DT_NW)/N %Berechnung der mittleren Temperatur

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Homogener Nanodraht mit effektivem Durchmesser deff
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Setzen des effektiven Durchmessers über die gesamte Länge
D=ones(1,N)*deff;
lambda=0.8; %Setzen der Wärmeleitfähigkeit
%Äquivalent für: for i = x; j(i) = -h^2*jx(x, D, lambda); end;
j = arrayfun(@(x) -h^2*ji(x, D, lambda), x);
j(1) = ua;
j(N) = ub;

DT_NWhom = A\j'; %Lösung des Gleichungssystems
meanDT_NWhom= sum(DT_NWhom)/N %Berechnung der mittleren Temperatur

%Ausgabe der Temperaturprofile
dlmwrite('Output.txt',[dl*x',DT_NW, DT_NWhom],'delimiter','\t');

```

Unterprogramm zur Berechnung von j_i

```

function ret = ji(x, D, lambda) %Funktion zur Berechnung von j
    I=1E-5; %Verwendeter Strom
    sigma = 1.3E5; %Elektrische Leitfähigkeit
    rho=1/sigma; %Spezifischer Widerstand

    dl = 1/107 * 1E-6; %Skala
    CS=pi*(D).^2/4; %Vektor der Querschnittsflächen
    V = CS.*dl; %Vektor der Volumen

    R=rho*dl./CS; %Vektor der Widerstände
    P=I^2*R; %Vektor der Leistungen

    ret=-P./(lambda.*CS*dl); %Ausgabe des Vektors j
end

```

Hauptprogramm für die Anpassung der Bloch-Grüneisen-Parameter

```

%Alle Berechnungen in SI-Einheiten!
clc,clear all; %Alle Variablen löschen und Bildschirm leeren
format long %Genauigkeit der Berechnung erhöhen

TR = SetData; %Eingabe der Messdaten; SetData gibt 2D-Array mit [T, R(T)]
      aus
T=TR(:,1); %Speichert die Temperatur
R=TR(:,2); %Speichert die Widerstände

%Funktionszeiger setzen
bg=@(b,x) Bloch(x, b); %Bloch(T, b); b(1):Reph, b(2):R0, b(3):theta

```

```

bgm=@(b,x) BlochModifiziert(x, b); %Bloch(T, b); b(1):Reph, b(2):R0,
      b(3):theta, b(4):n, b(5):T0, b(6):M

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Bloch-Grüneisen: variables Reph, R0 und theta; fixes n
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Eingabe der Startparameter
Reph=50;
R0=3;
theta=215;
n=5;
b(1)=Reph;
b(2)=R0;
b(3)=theta;
b(4)=n;

%Variabel: b(1):Reph, b(2):R0, b(3):theta; Fix: b(4):n
fixed = [false, false, false, true];
%Anpassung für standard Bloch-Grüneisen-Modell (bg) mit Startvektor b
ModellAusgabe = mod_nlinfit(fixed, T, R, bg, b)

%Grafische Ausgabe und Vergleich mit den Eingabedaten
PT = [1:0.1:300]';
for a=1:size(PT)
    Y(a)=bg(ModellAusgabe,PT(a));
end;
figure(1)
plot(T, R, 'x', PT, Y, '-');
title(sprintf('Bloch-Grüneisen: alle Werte, variables Reph, R0, theta\
      nReph=%f R0=%f theta=%f n=%f', ModellAusgabe(1), ModellAusgabe(2),
      ModellAusgabe(3), ModellAusgabe(4)))

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Bloch-Grüneisen: variables Reph, R0; fixes theta=215K, n
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Eingabe der Startparameter
Reph=50;
R0=3;
theta=215;
n=5;
b(1)=Reph;
b(2)=R0;
b(3)=theta;
b(4)=n;

%Variabel: b(1):Reph, b(2):R0; Fix: b(3):theta, b(4):n
fixed = [false, false, true, true];
%Anpassung für standard Bloch-Grüneisen-Modell (bg) mit Startvektor b
ModellAusgabe = mod_nlinfit(fixed, T, R, bg, b)

%Grafische Ausgabe und Vergleich mit den Eingabedaten
PT = [1:0.1:300]';
for a=1:size(PT)
    Y(a)=bg(ModellAusgabe,PT(a));

```

```

end;
figure(2)
plot(T, R, 'x', PT, Y, '-');
title(sprintf('Bloch-Grüneisen: alle Werte, variables Reph, R0, fixes:
    theta\nReph=%f R0=%f theta=%f', ModellAusgabe(1), ModellAusgabe(2),
    ModellAusgabe(3)))

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Bloch-Grüneisen-Modifiziert: variables Reph, R0, T0, M;
%fixes theta, n
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Eingabe der Startparameter
Reph=48;
R0=2;
theta=215;
n=5;
T0 = 50;
M =2;
b(1)=Reph;
b(2)=R0;
b(3)=theta;
b(4)=n;
b(5)=T0;
b(6)=M;

%Variabel: b(1):Reph, b(2):R0, b(5):T0, b(6):M; Fix: b(3):theta, b(4):n
fixed = [false, false, true, true, false, false];
%Anpassung mit modifiziertem Bloch-Grüneisen-Modell (bgm) mit Startvektor
    b
ModellAusgabe = mod_nlinfit(fixed, T, R, bgm, b)

%Grafische Ausgabe und Vergleich mit den Eingabedaten
PT = [1:0.1:300]';
for a=1:size(PT)
    Y(a)=bgm(ModellAusgabe,PT(a));
end;
figure(3)
plot(T,R, 'x', PT,Y, '-');
title(sprintf('Bloch-Grüneisen-Modifiziert: alle Werte, variables Reph,
    R0, fixes: theta\nReph=%f R0=%f theta=%f n=%f T0=%f M=%f',
    ModellAusgabe(1), ModellAusgabe(2), ModellAusgabe(3), ModellAusgabe
    (4), ModellAusgabe(5), ModellAusgabe(6)))

```

Unterprogramm zur Berechnung des „Bloch-Grüneisen-Integrals“

```

%Bloch(TT, b) mit b(1)=Reph, b(2)=R0, b(3)=theta, b(4) = n
function [R] = Bloch(TT, b)

    %Setzen der Variablen
    Reph = b(1);
    R0 = b(2);
    theta = b(3);
    n = b(4);

```

```
%Bloch-Grüneisen-Integral
fun = @(x) x.^n./((exp(x)-1).*(1-exp(-x)));
for i=1:size(TT)
    T=TT(i);
    inte=quadgk(fun,0,theta/T); %numerische Integration von 0 bis theta/T
    RR(i)=R0+Reph*(T/theta)^n*inte; %Restwiderstand + Elektron-Phonon-
    Streuung
end
R=RR'; %Ausgabevektor
end
```

Unterprogramm zur Berechnung des modifizierten „Bloch-Grüneisen-Integrals“

```
%BlochModifiziert(T, b) mit b(1)=Reph, b(2)=R0, b(3)=theta, b(4)=n, b(5)=
T0, b(6)=M
function [R] = BlochModifiziert(TT, b)

    %Setzen der Variablen
    Reph = b(1);
    R0 = b(2);
    theta = b(3);
    n = b(4);
    T0 = b(5);
    M = b(6);

    for i=1:size(TT)
        T=TT(i);
        %Modell für Oberflächenstreuung
        if ((T/T0)) > (pi/2)
            RSS=M;
        else
            RSS= M*(sin(T/T0))^2;
        end
        RBG = Bloch(T, b(1:4)); %Standard Bloch-Grüneisen-Widerstand
        RR(i) = RBG + RSS; %Bloch-Grüneisen-Widerstand + Widerstand aus
        Oberflächenstreuung
    end
    R=RR'; %Ausgabevektor
end
```

Unterprogramm mod_nlinfit.m für den modifizierten nicht-linearen Fit

```
%%Modifizierter nicht-linearer Fit mit Angabe eines weiteren Vektors
(fixed), mit welchem einzelne Komponenten des Lösungsvektors konstant
gehalten werden können
%%Programmquelle: http://www.mathworks.com/matlabcentral/answers/
uploaded\_files/1690/nlinfitsome.m
%%bzw. http://programming-tips-and-tricks.blogspot.de/2012\_11\_01\_archive.
html
```

```

function [p, r, err]=mod_nlinfit(fixed, x, y, fun, beta0, varargin)
% [p, err]=mod_nlinfit(fixed, x, y, fun, beta0, varargin)
% p: vector containing the fitting results
% r: residuals
% err: error bars of the parameters
% fixed is a vector of the same length of beta0 and containing logical
%     elements (i.e. true and
%     false). True values mean FIXED parameters.
% EXAMPLE
% If you have three parameters, a vector fixed [true true false]
% means that only the third parameter will change

% all the values in beta0 are copied in p however only the free (NOT
%     fixed)
% ones will change
p=beta0;

% fixed parameters will get zero uncertainty
err=zeros(size(beta0));

% extraction of the free parameters
beta1=beta0(~fixed);

[p1, r1, JJ1] = nlinfit(x,y,@nested_fun,beta1,varargin{:});

% getting the error bars for the free parameters
delta=nlparci(p1, r1, JJ1);
err1=(delta(:, 2)- delta(:, 1))/2;

% update the parameters
p(~fixed)=p1;

%residuals
r=r1;

% ... and the error bars
err(~fixed)=err1;

% Nested function takes just the parameters to be estimated as inputs
% It inherits the following from the outer function:
%     fixed = logical index for fixed elements
%     beta0 = original guess for the parameters
function yy=nested_fun(beta, x)

    b(fixed)=beta0(fixed);
    b(~fixed)=beta;

    yy=fun(b, x);
end
end

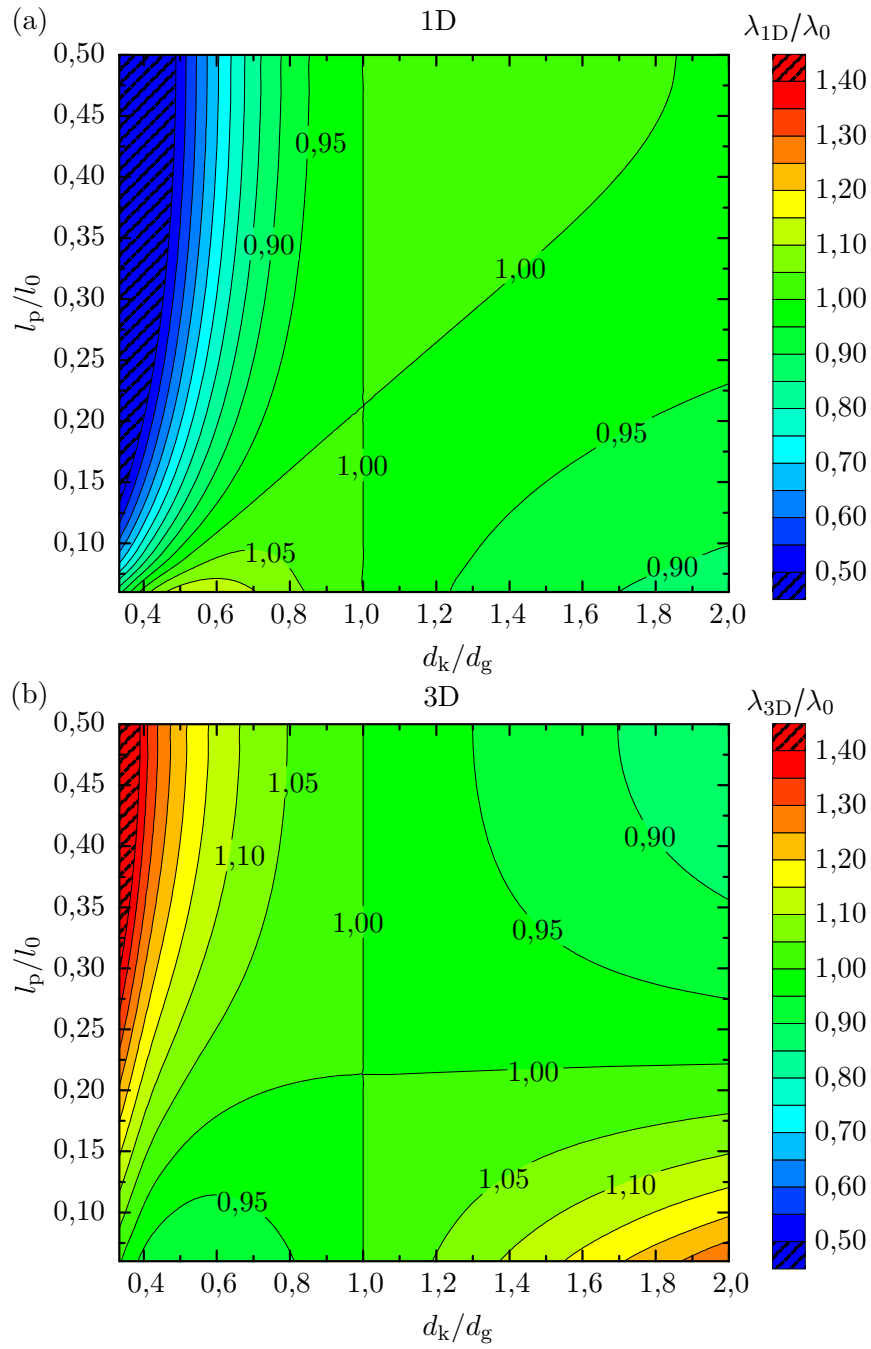
```

Berechnete Wärmeleitfähigkeiten für Variationen der Einkerbungsposition l_p und des Einkerbungsdurchmessers d_k

Die Abb. 76(a) und (b) zeigen die berechneten relativen Abweichungen der Wärmeleitfähigkeiten λ_{1D}/λ_0 und λ_{3D}/λ_0 als Funktion der Einkerbungsposition l_p und des Einkerbungsdurchmessers d_k , die sich unter Verwendung des effektiven Durchmessers d_{eff} für eine Einkerbung der Länge $l_k/l_0 = 0,1$ ergeben. Es ist anzumerken, dass die Einkerbungslänge $l_k/l_0 = 0,1$ die im Experiment beobachteten Einkerbungslängen deutlich übersteigt. Die gewählte, relativ lange Einkerbungslänge dient hier der besseren Veranschaulichung der Positionsabhängigkeit der Einkerbung.

In Abb. 76(a) und (b) sieht man, dass die ermittelte Wärmeleitfähigkeit für bestimmte Kombinationen von l_p und d_k sowohl über- als auch unterschätzt werden kann. Weiterhin erkennt man das umgekehrte Verhalten der Temperaturerhöhungen, welches in Abb. 51 in Kapitel 10.2 erläutert wurde. Die Berechnungen zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit für mittige Einkerbungen mit $d_k < d_g$ im 1D-Modell unter- und im 3D-Modell überschätzt wird. Der in Abb. 51 gezeigte Unterschied stellt hierbei die maximale Abweichung innerhalb der untersuchten Intervalle dar (linke obere Ecken der Abb. 76(a) und (b)). Weiterhin ist abzulesen, dass bei einem Durchmesserunterschied d_k/d_g von 20 % der maximale Fehler in der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit unter Verwendung von d_{eff} unabhängig von der Position im 1D-Modell kleiner als 10 % und im 3D-Modell kleiner als 5 % ist. Man erkennt weiterhin, dass für bestimmte Einkerbungspositionen und -durchmesser die Verwendung eines effektiven Durchmessers zur korrekten Wärmeleitfähigkeit führt (die mit 1,00 gekennzeichneten Isolinien in Abb. 76(a) und (b)).

Die Abb. 77 zeigt den relativen Unterschied der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zwischen dem 1D- und 3D-Modell. Man sieht, dass die 1D-Lösung je nach Einkerbungsposition l_p und -durchmesser d_k unter- und überschätzt werden kann. Die maximale Abweichung ergibt sich für die mittig platzierte Einkerbung mit einem kleinen Durchmesser. Beide Modelle liefern die gleichen Ergebnisse für Positions- und Durchmesserkombinationen, die auf der mit 1,00 gekennzeichneten Isolinie liegen. Dies trifft unter anderem zu, wenn die Einkerbung verschwindet ($d_g = d_k$). Für die beobachteten Durchmesserunterschiede von etwa 20 % liegt die maximale Abweichung beider Modelle unabhängig von der Einkerbungsposition bei nicht mehr als 12 %.



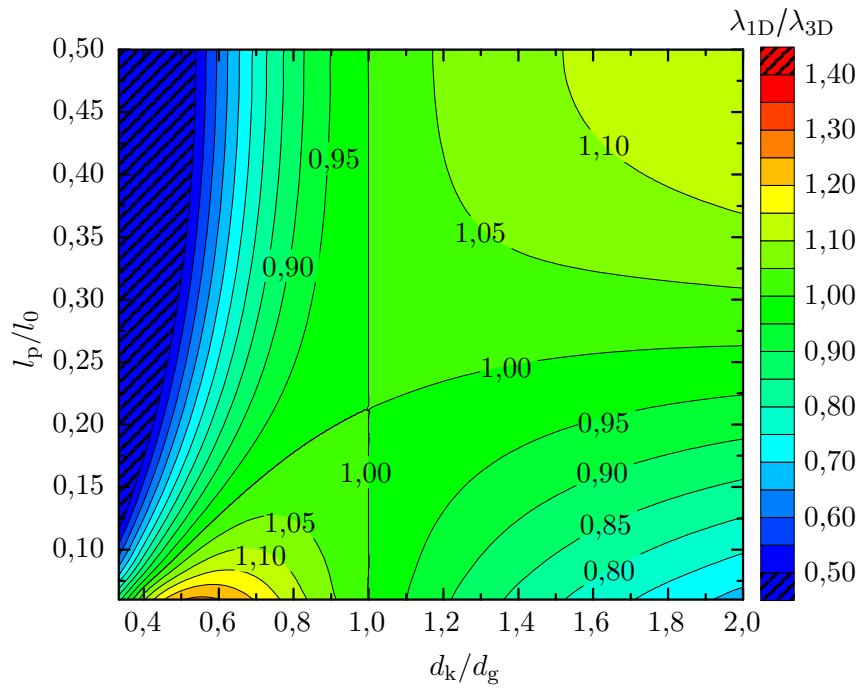


Abbildung 77: Gezeigt ist der relative Unterschied zwischen der Wärmeleitfähigkeit der 1D-Simulation in Bezug auf die 3D-Simulation.

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen

- **D. Kojda**, R. Mitdank, S. Weidemann, A. Mogilatenko, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kroener, W. Töllner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Surface effects on thermoelectric properties of metallic and semiconducting nanowires“, *Phys. Status Solidi A* **213** (3), 557-570 (2016).
 - **D. Kojda**, R. Mitdank, M. Handweg, A. Mogilatenko, M. Albrecht, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kröner, P. Woias und S. F. Fischer, „Temperature-dependent thermoelectric properties of individual silver nanowires“, *Phys. Rev. B* **91** (2), 024302 (2015).
 - Z. Wang, **D. Kojda**, N. Peranio, M. Kröner, R. Mitdank, W. Töllner, K. Nielsch, S. F. Fischer, S. Gutsch, M. Zacharias, O. Eibl und P. Woias, „Dielectrophoretic investigation of Bi₂Te₃ nanowires – a microfabricated thermoelectric characterization platform for measuring the thermoelectric and structural properties of single nanowires“, *Nanotechnology* **26** (12), 125707 (2015).
 - **D. Kojda**, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „The effect of a distinct diameter variation on the thermoelectric properties of individual Bi_{0.39}Te_{0.61} nanowires“, *Semicond. Sci. Technol.* **29** (12), 124006 (2014). – Special issue on thermal transport in nanoscale semiconductors
- Dieser Artikel wurde vom Redaktionskomitee der Zeitschrift „Semiconductor Science and Technology“ als Highlight-Artikel 2014 ausgewählt.*
- Z. Wang, W. Töllner, S. S. Adhikari, M. Kröner, **D. Kojda**, R. Mitdank, S. F. Fischer, K. Nielsch und P. Woias, „A MEMS platform for the dielectrophoretic and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanowires“, *Proc. IEEE 17th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (Transducers 2013)*, 222-225 (2013).
 - Z. Wang, J. Ruhhammer, S. Adhikari, R. Rostek, D. Moser, O. Paul, **D. Kojda**, R. Mitdank, S. F. Fischer, W. Töllner, K. Nielsch, M. Kröner und P. Woias, „Thermoelectric Properties Investigation of Single Nanowires by utilizing a Thermoelectric Nanowire Characterization Platform“, *Proc. IEEE NEMS 2013 Conference*, 738-741 (2013).
 - Z. Wang, S. S. Adhikari, M. Kröner, **D. Kojda**, R. Mitdank, S. F. Fischer, W. Töllner, K. Nielsch und P. Woias, „Electrical conductivity and Seebeck coefficient measurements of single nanowires by utilizing a microfabricated thermoelectric nanowire characterization platform“, *Proc. IEEE MEMS 2013 Conference*, 508-511 (2013).

Vorträge

- **D. Kojda***, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Reduced Thermal Conductivity in Bismuth Telluride Nanowires with a Strong Diameter Variation“, *34th Annual International Conference on Thermoelectrics & 13th European Conference on Thermoelectrics*, Dresden (2015).
- **D. Kojda***, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „The Influence of a Distinct Diameter Variation on the Thermal Conductivity of Individual Bismuth Telluride Nanowires“, *DPG-Frühjahrstagung 2015*, Berlin (2015).
- H. Moosavi*, **D. Kojda***, B. Hamdou*, P. Woias, S. F. Fischer und K. Nielsch, „Thermoelectric Characterization of Bi₂Te₃ and Ag Nanowires“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2015*, Bad Aussee (2015).
- **D. Kojda***, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „The Role of Surface Morphology on the Thermal Conductivity of Individual Bismuth Telluride Nanowires“, *MRS Fall Meeting & Exhibit 2014*, Boston (2014).
- **D. Kojda***, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Full ZT and Crystallographic Characterization of Individual Bismuth Telluride Nanowires“, *DPG-Frühjahrstagung 2014*, Dresden (2014).
- B. Hamdou*, **D. Kojda***, H. Moosavi*, K. Nielsch, S. F. Fischer und P. Woias, „Structural and Thermoelectric Characterization of Individual Single-Crystalline Nanowires“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2014*, Bad Aussee (2014).
- **D. Kojda***, M. Handweg, R. Mitdank, A. Mogilatenko, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kröner, P. Woias und S. F. Fischer, „Thermoelectric Characterization of Individual Silver Nanowires on a Thermoelectric Nanowire Characterization Platform (TNCP)“, *SPP 1386 Thermoelectric Graduate Workshop 2013*, Heidelberg (2013).
- **D. Kojda***, R. Mitdank, Z. Wang, P. Woias, W. Töllner, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Thermoelectrical Measurements on Single Bi₂Te₃ Nanowires“, *DPG-Frühjahrstagung 2013*, Regensburg (2013).
- B. Hamdou*, **D. Kojda***, Z. Wang*, K. Nielsch, S. F. Fischer und P. Woias, „Structural and Thermoelectric Characterization of Individual Single-Crystalline Nanowires“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2013*, Diez (2013).

-
- **D. Kojda***, R. Mitdank, Z. Wang, P. Woias, W. Töllner, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Thermoelectrical Measurements on Single Bi_2Te_3 Nanowires“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2013*, Diez (2013).
 - **D. Kojda***, „ Bi_2Te_3 -Nanodraht-Prozessierung – Herausforderungen, Erfolge, Ergebnisse“, *Projekttreffen Berlin 2012*, Berlin (2012).

Posterbeiträge

- **D. Kojda**, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Decreased Thermal Conductivity in Diameter Varied $\text{Bi}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ Nanowires“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2015*, Bad Aussee (2015).
- **D. Kojda**, R. Mitdank, A. Mogilatenko, W. Töllner, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias, K. Nielsch und S. F. Fischer, „Decreased Thermal Conductivity of an Individual Measured $\text{Bi}_{0.39}\text{Te}_{0.61}$ Nanowire“, *SPP 1386 Nanostructured Thermoelectrics: Status Meeting 2014*, Bad Aussee (2014).
- **D. Kojda**, R. Mitdank, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias und S. F. Fischer, „Measurements at a Thermoelectric Nanowire Characterisation Platform (TNCP)“, *DPG-Frühjahrstagung 2012*, Berlin (2012).
- **D. Kojda**, R. Mitdank, Z. Wang, M. Kröner, P. Woias und S. F. Fischer, „Measurements at a Thermoelectric Nanowire Characterisation Platform (TNCP)“, *Workshop „Messung thermoelektrischer Eigenschaften an nanostrukturierten Materialien“*, Kaub (2012).

Danksagung

Großer Dank ist an Frau Prof. Dr. S. F. Fischer für die Betreuung dieser Arbeit gerichtet. Vielen Dank für die interessanten Diskussionen und Anregungen, die in großem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch die Bereitstellung der Arbeitsmittel und der Mittel für Neuanschaffungen, insbesondere für die Nanodrahtmanipulation, haben wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Weiterhin bedanke ich mich für die vielen Möglichkeiten, die zum Aufbau meines wissenschaftlichen Netzwerks beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt außerdem Herrn Dr. R. Mitdank für die exzellente Betreuung, Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Interpretation der Messdaten und Ergebnisse. Gerne blicke ich auf die zahlreichen Diskussionen zurück, in denen ich von Ihren Erfahrungen profitieren konnte. Ich werde vieles hiervon für meinen zukünftigen Weg mitnehmen.

Bei Herrn Dr. Z. Wang und Herrn Dr. M. Kröner vom Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) und der Universität Freiburg möchte ich mich für die Bereitstellung der TNCPs und die gute Zusammenarbeit im Rahmen unserer Publikationen bedanken. Für die Herstellung und Bereitstellung der Silbernanodrähte bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dipl.-Ing. J. Ruhhammer vom Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK).

Herrn Dipl.-Phys. W. Töllner vom Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik (INF) der Universität Hamburg danke ich für die Herstellung und Bereitstellung der Bismuttelluridnanodrähte und den umfassenden Einblick in die Synthese bei meinem Besuch des Instituts.

Danken möchte ich auch der gesamten Arbeitsgruppe „Neue Materialien“, die mich herzlich in ihr Team aufgenommen hat und mich zu jeder Zeit unterstützte. Letztendlich trug auch die positive Arbeitsatmosphäre und das kollegiale Umfeld zum stets zielgerichteten Arbeiten bei. Meinen Kollegen vom „Team Softwareentwicklung“, Herrn M.Sc. A. Fiedler, Herrn M.Sc. M. Handwerk und Frau M.Sc. C. Grosse, danke ich für die gemeinsame Entwicklung und Pflege der LabVIEW-Programme. Gemeinsam konnten wir ein wichtiges Standbein der Arbeitsgruppe aufbauen. Herrn J. Sölle danke ich für die schnelle Durchführung der präparativen Arbeiten an den TNCPs.

Frau Dr. A. Mogilatenko vom Ferdinand-Braun-Institut, Leibniz-Institut für Höchstfrequenztechnik (FBH) danke ich für die exzellente Arbeit am TEM und den daraus resultierenden Aufnahmen und Daten, welche für die Interpretation der thermoelektrischen Messgrößen essentiell sind. Vielen Dank auch für deine ruhige Hand beim Einsetzen der TNCPs in den TEM-Halter, dein Engagement und unsere wissenschaftlichen Diskussionen.

Dank ist auch an Herrn Dr. M. Albrecht vom Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) für die Einweisung in das REM und die EBID-Kontaktierung gerichtet. Ich danke Ihnen für den mehrmaligen Zugang zum REM und das mir entgegengebrachte Vertrauen, durch welches ich die Kontaktierungen selbstständig und auch an komplexeren Strukturen durchführen konnte.

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. K. Flöhr der RWTH Aachen für die genommene Zeit, um mich in die Nanodrahtpositionierung einzuführen, und die praktischen Tipps, die in der Literatur nicht zu finden sind.

Des Weiteren geht mein Dank an das Schwerpunktprogramm SPP 1386 „Nanostrukturierte Thermoelektrika: Theorie, Modellsysteme und kontrollierte Synthese“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung meiner Arbeit im Rahmen des Projektes „Thermoelektrische Charakterisierung von einkristallinen Nanostäben“.

Meiner Lebenspartnerin danke ich, dass sie mich immer unterstützt und mit großem Engagement die Korrektur dieser Arbeit übernahm. Danke, dass du immer die passenden Worte findest, um mich zu motivieren, und so einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen hast.

Großer Dank geht an meine Eltern und meine Großeltern, die meine Interessen zeitig erkannten und in höchstem Maße förderten. Sie stehen mir zu jedem Zeitpunkt mit Rat und Tat zur Seite und unterstützen mich in jeder erdenklichen Lage. Danke, dass ihr immer an mich glaubt.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Methoden sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Berlin, 1. Oktober 2015

Sandrino Danny Kojda